Mastergradsoppgave i Materialer, energi og nanoteknologi

Andrey Kosinskiy

Syntese- og diffraksjons-studie av faser i systemene Nb–Fe–Sb og Ti–Co–Sn

Omfang: 60 studiepoeng

FYSISK INSTITUTT
Det matematisk-naturvitenskapelige fakultet
UNIVERSITETET I OSLO

20. oktober 2014

Forord

Denne masteroppgaven ble skrevet på seksjonen for Strukturfysikk ved Fysisk institutt, Universitetet i Oslo i samarbeid med Fysikkavdelingen ved Institutt for energiteknikk, Kjeller. Arbeidet har blitt utført i perioden mellom januar 2012 og oktober 2014.

Først og fremst vil jeg takke mine veiledere Ole Bjørn Karlsen, Øystein Prytz og Magnus H. Sørby for den veiledningen som de har gitt meg gjennom hele arbeidet og oppgave-skrivingen. Jeg vil takke Johan Taftø for hans bidrag til veiledningen og prosjektet THELMA som har vært med på å sponse arbeidet mitt. Jeg vil også takke David Wragg som har vært hjelpsom og positivt innstilt til alle mine XRD-eksperimenter på røntgenlaben. Ikke minst vil jeg takke alle de andre som har brukt sin tid på å hjelpe meg med de ulike eksperimentalteknikkene, nemlig Andreas Løken for hjelp med DTA-målinger, Phuong Dan Nguyen og Wei Zhan for TEM-eksperimentene, Marit Riktor for synkrotronmålingene, Christoph Frommen for hjelpen med kulemølling og Henrik Mauroy for hjelpen med lysbuesmelting. En hjertelig takk til mine andre medarbeidere på og utenfor de nevnte forskningsgruppene.

Jeg er takknemlig for muligheten som jeg har fått fra mine foreldre, min familie generelt og Universitet i Oslo.

Andrey Kosinskiy

(Universitetet i Oslo, oktober 2014)

Sammendrag

Termoelektrisitet har alle muligheter til å bli en alternativ og miljøvennlig energikilde for fremtiden. Halv-Heuslere *M*NiSn og *M*CoSb, hvor $M = Ti_{1-x-y}Zr_xHf_y$, er godt etablerte i litteraturen som gode materialer for termoelektriske applikasjoner. Som startfase i gruppas aktivitet rundt halv-Heuslere, med forbindelse til det nasjonale termoelektriske forskningsprosjektet THELMA, har vi besluttet å utforske halv-Heusler-forbindelser som er mindre omtalt i litteraturen men som kan fortsatt være interessante med tanke på termoelektrisitet. For min oppgave falt valget på NbFeSb og TiCoSn. Denne masteroppgaven begynte som syntese- og strukturstudie av halv-Heuslere NbFeSb og TiCoSn, men måtte ta en liten vri mot studie av det ternære fasediagrammet for Ti–Co–Sn-systemet etter at flere forsøk på å lage halv-Heusleren i dette systemet ble mislykket.

Studiet av det ternære systemet Ti–Co–Sn har fått hovedfokus i denne masteroppgaven. Det ble foretatt om lag 200 varmebehandlinger ved temperaturer mellom 500 og 1000 °C, av om lag 50 forskjellige prøvesammensetninger. Det ble funnet to løselighetsområder i dette systemet. Det ene ligger i sammensetningsområdet $Ti_{1+x}Co_2Sn_{1-x}$ med $x < 1$. Det andre er området $TiCo_{2-x}Sn$ med $x \leq 0{,}5$ som inkluderer $TiCo_{1,5}Sn$ med $a = 5{,}999(1)$. Ved å starte med den støkiometriske sammensetningen TiCoSn ble resultatet ikke en halv-Heusler, men en Heusler-fase $TiCo_{1,5}Sn$ sammen med binære titan-tinn faser. Prøvene ble primært undersøkt med Rietveld-analyse av data fra XRD, synkrotron XRD (SXRD) og nøytrondiffraksjon (ND), men også ved hjelp av elektronmikroskopiteknikkene i SEM og TEM, og differensiell termisk analyse (DTA). Det første løselighetsområdet $Ti_{1+x}Co_2Sn_{1-x}$ med $x < 1$ har et mulig tofaseområde mellom $0{,}1 < x < 0{,}4$ for temperaturer lavere enn 1000 °C, mens det andre løselighetsområdet $TiCo_{2-x}Sn$ med $x \leq 0{,}5$ ble undersøkt mellom temperaturene 500 og 1000 °C og er funnet å eksistere uten nevneverdig variasjon i sammensetningen mellom de undersøkte temperaturene.

I denne masteroppgaven har det også blitt foreslått en fremgangsmåte for syntese av halv-Heusleren NbFeSb med lysbuesmelter på bakgrunn av flere synteseforsøk. Det ble

funnet ut at for å lage NbFeSb er det lettest å gå via de binære forbindelser jern-niob og jern-antimon og så smelte dem sammen. Alternativet hvor de tre grunnstoffene sammensmeltes samtidig lyktes ikke. Etter homogenisering i pulverform ved 850 °C består disse prøvene av den støkiometriske halv-Heusleren NbFeSb med akselengden a = 5,9500(2).

Forkortelser / skrivekonvensjon

at.% – atomprosent

DTA – differensiell termisk analyse

EDS – energidispersiv spektroskopi

ESRF – European Synchrotron Radiation Facility

et al. – ”og fler”, latin forkortelse

GSAS – programvare for Rietveld-forfining

ND – nøytrondiffraksjon

SEM – sveipelektronmikroskop/-mikroskopi

SNBL – Den Sveitsisk-Norske strålelinja

SXRD – Synkrotron røntgendiffraksjon

TEM – transmisjonselektronmikroskop/-mikroskopi

THELMA – nasjonalt forskningsprosjekt for termoelektriske materialer

wt.% – vektprosent

XRD – røntgendiffraksjon

Innholdsfortegnelse

1. Innledning

Termoelektisitet har potensiale til å bli en viktig energikilde i framtiden. Allerede i dag har denne teknologien funnet sine nisjer i teknologiverdenen, blant annet den har drevet en rekke romfartøy som Voyager 1, som er det menneskeskapte objektet som har kommet seg lengst unna Jorden. Termoelektrisitet har potensiale til å vokse fra å være kun et nisjeprodukt til å virkelig bli allemanns teknologi brukt i alt mellom energikilde for klokker og utvinning av energi fra spill varme i biler, kraftverk og kraftkrevende industri. For at dette skal skje må blant annet de termoelektriske materialene forbedres med hensyn på ytelse, miljø og pålitelighet. Halv-Heuslere er en klasse materialer som har potensiale til å tilfredsstille alle disse kriteriene. De har kun nylig fanget oppmerksomheten i verdenen for termoelektrisk forskning og er dermed kun i startfasen for utvikling til å bli utmerket termoelektrisk materiale.

Denne masteroppgaven går ut på syntese og karakterisering av Heusler-faser som kan ha lovende egenskaper med hensyn på termoelektrisitet.

2. Teori og litteratur

2.1 Krystallstruktur

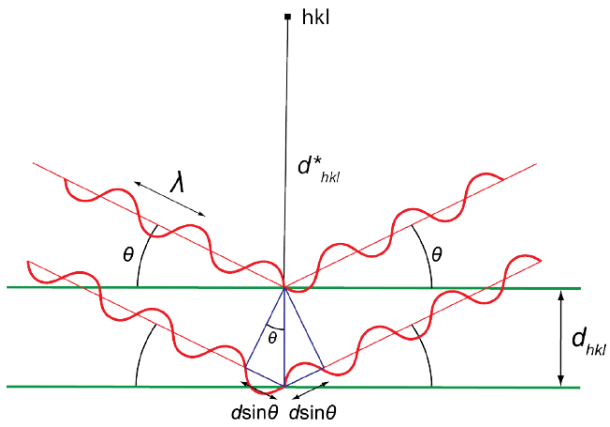
Krystallinske materialer har en langtrekkende ordning av atomer og struktur som kan beskrives ved hjelp av en byggestein som kalles enhetscelle. En enhetscelle er den minste enheten som inneholder alle symmetrioperasjoner for et flerdimensjonalt gitter. Enhetsceller som beskriver krystaller er tredimensjonale og er klassifisert i 7 gittersystemer og 7 krystallsystemer. Gittersystemer bygger på gittersymmetrier som baserer seg på omgivelsene til gitterpunktene mens krystallsystemer bygger på punktgruppesymmetrier som er beskrevet ved hjelp av symmetrioperasjoner som for eksempel rotasjon, speiling eller inversjon. Gittersystemer klassifiseres i 14 Bravaisgitter mens krystallsystemer klassifiseres i 32 punktgrupper, og disse er igjen klassifisert i 230 romgrupper. Romgruppene er rangert etter symmetrigrad hvor romgruppe 1 har lavest symmetri og romgruppe 230 har høyest symmetri.

2.2 Diffraksjon

Diffraksjon av stråling med tilstrekkelig kort bølgelengde brukes til å studere krystallstruktur. Ved bestråling av en krystall vil det for visse retninger i forhold til en krystallens orientering oppstå konstruktiv interferens. Dette fenomenet kan beskrives ved hjelp av Braggs lov:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \qquad \textbf{Ligning 2-1}$$

der θ er vinkel mellom gitteret og innkommende bølger, d er planavstanden i gitteret, λ er bølgelengde av innkommende stråling og n er et heltall, også kjent som spredningsorden.



Figur 2-1: Bragg-spredning med *θ*, *d* og *λ*. (Karlsen, 2014)

Vanlige diffraksjonsmetoder er énkrystall- og pulverdiffraksjon. Énkrystalldiffraksjon er en metode som baseres på diffraksjon fra en tredimensjonal krystall som har en bestemt orientering i forhold til den innkommende strålen. Ved denne metoden vil man detektere interferenspunkter spredt i to dimensjoner der avstander mellom diffraksjonspunktet og origo kan regnes om til planavstander *d* ved omformulering av Ligning 2-1. For å få informasjon fra alle krystallorienteringer i stedet for kun én orientering vil man analysere samtidig flere krystaller som er tilfeldig orientert. Dette gjøres enklest ved en metode som heter pulverdiffraksjon hvor en pulverprøve inneholder mange nok krystaller i tilfeldige orienteringer. Diffraksjonsstudie av materialer gjøres oftest ved laboratorie røntgendiffraksjon (XRD), men mer sjeldne teknikker som synkrotron røntgendiffraksjon (SXRD), elektrondiffraksjon (ED) og nøytrondiffraksjon (ND) blir også brukt.

Relativ spredningsintensitet I_{hkl} fra et plan (*hkl*) er relatert til strukturfaktorer F_{hkl} på følgende måte:

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 = \left| \sum_{0}^{N} f_n \, e^{[2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)]} \right|^2 \qquad \textbf{Ligning 2-2}$$

hvor f_n er atomær spredningsfaktor til et atom n og posisjonen til det atomet i enhetscellen beskrives med brøktall u_n, v_n og w_n. Krystallplan beskrives ved hjelp av Miller-indeksene *hkl*. Et plan *hkl* skjærer aksene **a**, **b**, **c** i henholdsvis **a**/*h*, **b**/*k*, **c**/*l*.

Atomære spredningsfaktorer er forskjellige for spredning av røntgenstråler, elektroner og nøytroner. Røntgenstråler spres av elektronskyene, elektroner spres av Coulomb-potensialet som skapes av både atomkjernene og elektronskyene mens nøytroner kun spres av atomkjernene, med unntaket for magnetisk nøytronspredning hvor også elektronskyen sprer nøytronene. Spredningsfaktorer for røntgenstråler og elektroner øker tilnærmet proporsjonalt med atomnummer Z. Spredningsfaktorer for nøytroner, også kalt spredningslengde, varierer irregulært med atomnummer og isotop. Bidrag fra oksygen og nitrogen vil for eksempel være enklere å observere med ND enn med XRD. Dette gjør kombinasjonen av disse diffraksjonsteknikkene nyttig i en strukturstudie. Nøytroner har også et magnetisk moment, noe som tillater studie av magnetiske strukturer ved ND.

Mer om diffraksjon kan leses f. eks. i Kittel (2005) og Hammond (2001).

2.3 Rietveld-metoden

Hugo Rietveld utvikler i 1967 en prosedyre for strukturforfining ved å tilpasse et beregnet profil fra en strukturmodell til eksperimentelle pulverdiffraksjonsdata. Målet er å få en strukturmodell som er best mulig i samsvar med de observerte dataene. Det beregnede profilet skal inneholde de relevante parametere som er nødvendig for å best mulig gjenskape det observerte profilet. Det beregnede profilet kan skrives på følgende måte:

$$y_i^{beregnet} = s \sum_K L_K \, |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_i^{bakgrunn} \qquad \textbf{Ligning 2-3}$$

hvor:

$y_i^{beregnet}$ = beregnet intensitet i punktet *i*

s = skaleringsfaktor

$\sum_K$ = sum over alle Bragg-topper *K*, som bidrar til intensitet i punktet *i*

L_K = Lorentz-faktor og multiplisitet

$|F_K|^2$ = kvadrert modulus av strukturfaktor for Bragg-toppen *K*

$\phi(2\theta_i - 2\theta_K)$ = profilfunksjon

P_K = preferert orientering for Bragg-toppen *K*

A = absorpsjon

$y_i^{bakgrunn}$ = bakgrunnen i punktet i

Tilpasningen skjer ved minimalisering av R_{wp} (R-weighted pattern) med minste kvadraters metode. Minimalisering av R_{wp} er dermed den drivende kraften i Rietveld-metoden.

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_i^{observert} - y_i^{beregnet})^2}{\sum w_i (y_i^{observert})^2}} \qquad \textbf{Ligning 2-4}$$

hvor y_i er intensiteten i punktet i og $w = (y_i^{observert})^{-\frac{1}{2}}$. Strukturfaktoren er nå noe mer komplisert enn i Ligning 2-2 fordi man tar med en faktor som beskriver den midlere kvadrerte forskyvningen av atomet fra dets posisjon i en enhetscelle, U, som kalles for temperaturfaktor og angis enten direkte som U eller som B defineres ved:

$$B = 8\pi^2 U^2 \qquad \textbf{Ligning 2-5}$$

Dette gjør at f_n i Ligning 2-2 blir en funksjon av 2θ:

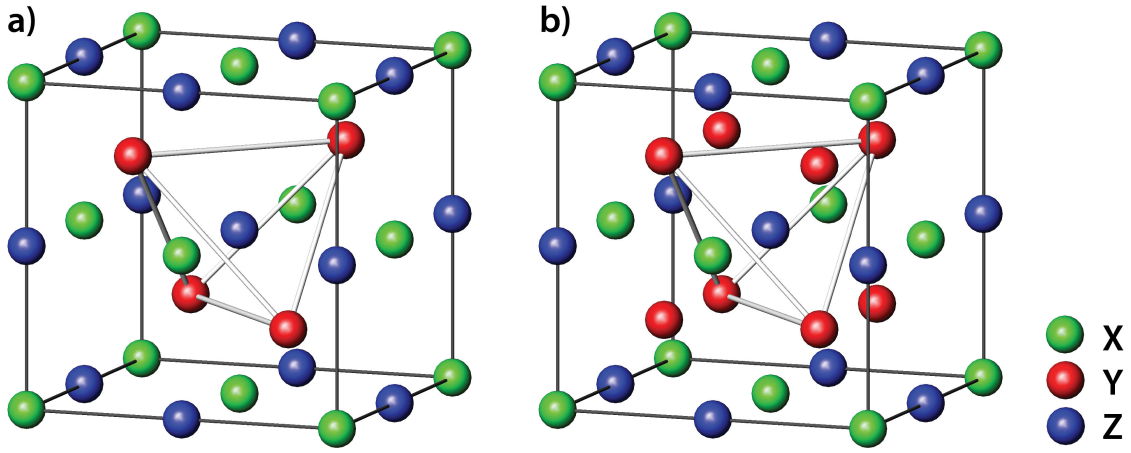
$$f_n = f_n^o e^{-B\left(\frac{sin\theta}{\lambda}\right)^2} \qquad \textbf{Ligning 2-6}$$

De observerte Bragg-toppene er ikke delta-funksjoner som man kunne ha antatt fra Ligning 2-1, men har en viss bredde i grader θ. Profilfunksjonen tilpasses med en pseudo-Voigt funksjon som er en lineær kombinasjon av en Gaussisk og en Lotentzisk funksjon. Disse funksjonene defineres om deres full-bredde-halv-maksima (FWHM) med parametere U, V og W for den Gaussiske funksjonen og et uttrykk for krystallittens størrelse og spenning, som for eksempel med parametere LX og LY i programvarepakken GSAS. Lorentz-faktoren beskriver polariseringen.

Mer om Rietveld-metoden kan f. eks. leses i Young (1993) og i originalartikkelen til Rietveld (1969).

2.4 Heuslere

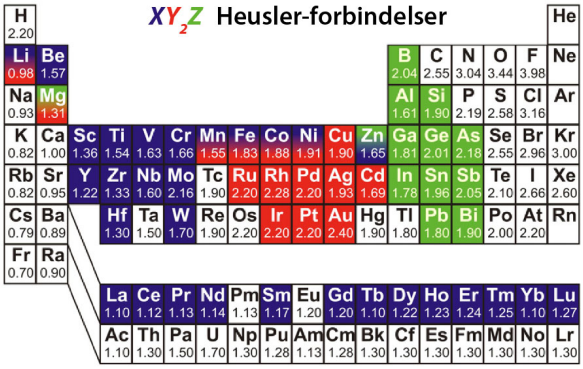
Heuslere brukes ofte som betegnelse på en klasse intemetalliske forbindelser. Disse kan spores tilbake til 1903, da Fritz Heusler lagde en ferromagnetisk legering $MnCu_2Al$ av ikke-magnetiske grunnstoffer. I dag klassifiseres over 1000 forbindelser i to undergrupper av Heuslere, halv-Heuslere med støkiometri 1:1:1 og full-Heuslere med støkiometri 1:2:1 (Graf *et al.,* 2011; Casper *et al.*, 2012).



Figur 2-2: Illustrasjon av enhetscellen til a) halv-Heusler og b) full-Heusler.

Halv-Heuslere krystalliserer i kubisk romgruppe $F\bar{4}3m$ (romgruppe nr. 216). Det brukes forskjellig nomenklatur, men de mest brukte er XYZ eller YXZ, hvor Y atomene sitter på Wyckoff-posisjonen 4c (¼, ¼, ¼) og atomene X og Z okkuperer posisjonene 4a (0, 0, 0) og 4b (½, ½, ½) henholdsvis. Kun én av de to ekvivalente Wyckoff-posisjonene, 4c og 4d, er fullbesatt, den andre posisjonen er tom.

Den andre undergruppen er full-Heuslere. De krystalliserer i romgruppe $Fm\bar{3}m$ (romgruppe nr. 225) og noteres vanligvis som X_2YZ eller YX_2Z. Atomene X og Z okkuperer 4a (0, 0, 0) og 4b (½, ½, ½) mens atomene Y okkuperer 8-tallig posisjon 8c (¼, ¼, ¼). (Graf *et al.*, 2011)

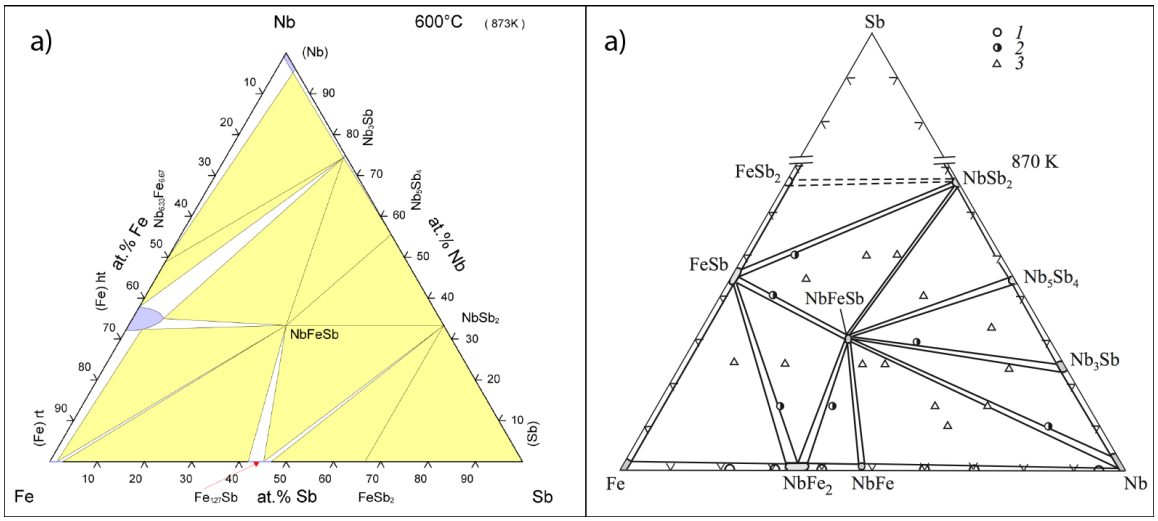


Figur 2-3: Tabell med fargekodete grunnstoffer som kan kombineres til Heusler-forbindelser. Blått markert X, rødt Y og grønt Z i formelen XY_2Z (Graf *et al.*, 2011).

2.5 Litteratur om fasen NbFeSb

Vi valgte å jobbe med halv-Heusler NbFeSb fordi dette er et lite utforsket halv-Heusler som kan ha gode termoelektriske egenskaper i følge Yang *et al.* (2008). Denne delen av masteroppgaven var ment å kobles mot VFeSb og substitusjonsstudie mellom de to, men ble i stede fokusert kun på syntesestudie av NbFeSb og arbeid på systemet Ti–Co–Sn.

NbFeSb har vært utforsket med tanke på termoelektrisitet tidligere. Melnyk *et al.* (2000) rapporterte Seebeck koeffisient til NbFeSb på -85 µV/K ved 300 K. Young *et al.* (2000) rapporterte en mye lavere Seebeck koeffisient på kun -2–3 µV/K for ren NbFeSb nesten uten temperaturavhengighet for intervallet 250–500 K. Materialet er en dårlig elektrisk leder med elektrisk resistivitet rapportert på omtrent 0,1 Ωcm mellom 100 og 400 K. Ved en moderat doping til $NbFe_{0,95}Co_{0,05}Sb$ økte Seebeck koeffisient til -40 µV/K ved 300 K og -55 µV/K ved 500 K og elektrisk resistivitet falt til 500 µΩcm ved romtemperatur. Med termisk ledningsevne ved romtemperatur på 0,1 W/cmK har ikke dopet NbFeSb dårlige termoelektriske egenskaper. Den resulterende godhetsfaktoren ZT er en faktor 10 lavere enn dagens beste materialer ved romtemperatur. ZT brukes til å beskrive hvor godt et termoelektrisk materiale er og skrives som $ZT = S^2T/\rho\kappa$, hvor S står for Seebeck koeffisient, ρ står for elektrisk resistivitet og κ står for termisk resistivitet.



Figur 2-4: Isoterme snitt ved a) 600 °C og b) 597 °C i ternære fasediagrammer Nb–Fe–Sb. a) er tatt fra Melnyk *et al.* (1999a,b) og b) er tatt fra Lomnitska (2008).

Det finnes to fasediagrammer av det ternære systemet Nb–Fe–Sb. Varianten fra Melnyk *et al.* (1999) viser et isotermt snitt ved 600 °C er vist i Figur 2-4 a) og varianten fra Lomnitska (2008) som viser isotermt snitt ved 597 °C er vist i Figur 2-4 b). Forskjellen mellom disse to ligger først og fremst i definisjonen av tofase-områder, men ikke minst i det at Lomnitska (2008) sier at Heusler-fasen i dette systemet har sammensetning omtrent $Nb_{0,9}Fe_{1,2}Sb_{0,9}$ i stede for støkiometrisk 1:1:1. Resultater fra Rietveld-forfiningen fra denne publikasjonen er vist i Tabell 2-1. Disse prøvene ble lysbuesmeltet og varmebehandlet ved 597 °C. Tidligere artikler som har vært publisert før viser en støkiometrisk halv-Heusler NbFeSb med litt forskjellige rapporterte akselengder. Disse er oppgitt i Tabell 2-3. Resultater fra Rietveld-forfining av en støkiometrisk prøvesammensetning med den støkiometriske formelen NbFeSb fra Evers *et al.* (1997) er oppgitt i Tabell 2-2. Det kan bemerkes at visuell inspeksjon av plottet viser et avvik mellom de beregnede og de observerte intensitetene. Temperaturfaktoren til Fe er også vesentlig lavere enn temperaturfaktorene for de andre atomene mens temperaturfaktoren til Nb er høyere. Dette kan tyde på at det kan være noe substitusjon i strukturen som ikke fanges opp i den enkle modellen til støkiometrisk halv-Heusler med kun én atomtype på hver av de besatte posisjonene.

Atommengder	$F\bar{4}3m$	x	y	z	B ($\times 10^4$ pm^2)
0,92(5) Nb + 0,09(5) Fe	4a	0	0	0	2,0(2)
Fe	4c	1/4	1/4	1/4	2,1(2)
0,86(6) Sb + 0,14(6) Fe	4b	1/2	1/2	1/2	1,8(2)

Tabell 2-1: Rietveld-forfining av XRD-data fra Lomnitska (2008).

Atom	$F\bar{4}3m$	x	y	z	B ($\times 10^4$ pm^2)
Nb	4a	0	0	0	2,3(5)
Fe	4c	1/4	1/4	1/4	0,9(4)
Sb	4b	1/2	1/2	1/2	1,4(5)

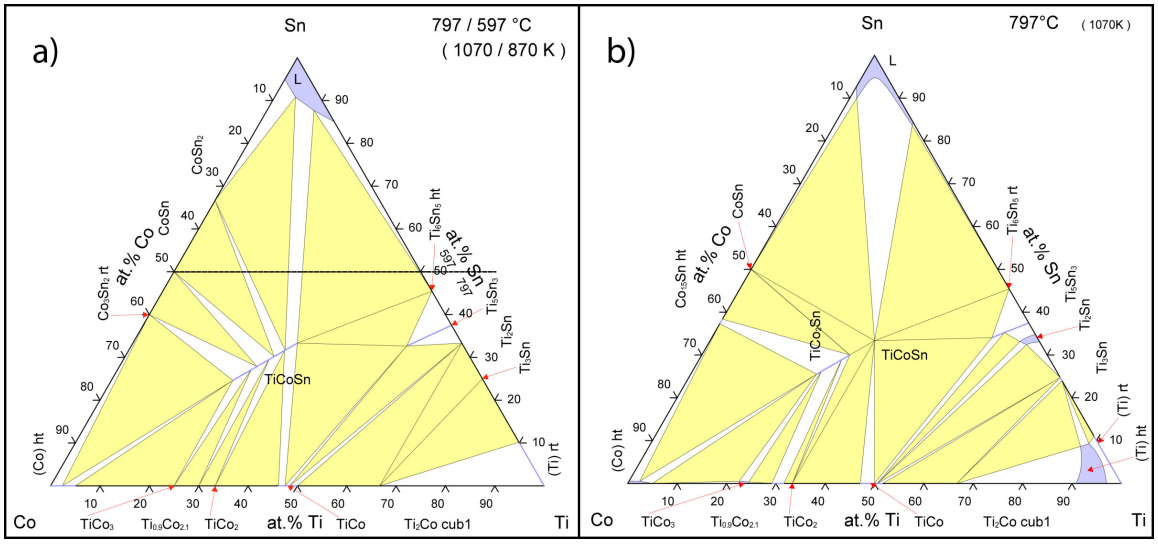
Tabell 2-2: Rietveld-forfining av XRD-data fra Evers *et al.* (1997).

a (Å)	Sammensetning	Info om syntesen	Referanse
5,952(2)	NbFeSb	Pulver i kvartsglass ved 1000 °C i 24 t	Evers *et al.* (1997)
5,9587(1)	NbFeSb	Pulver i kvartsglass ved 1000 °C i 24 t	Evers *et al.* (1997)
5,9500(7)	NbFeSb	Lysbuesmeltet, 800 °C	Melnyk *et al.* (2000)
5,9512(9)	$Nb_{0,9}Fe_{1,2}Sb_{0,9}$	Lysbuesmeltet, 597 °C	Lomnitska (2008)

Tabell 2-3: Rapporterte akselengder *a* (Å) for NbFeSb.

2.6 Litteratur om systemet Ti–Co–Sn

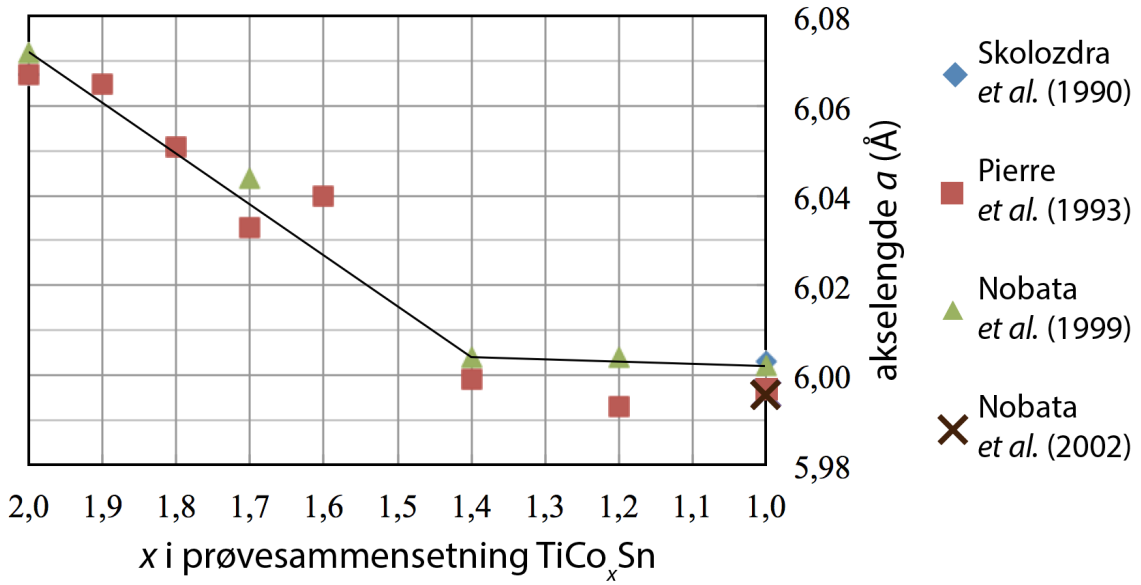
Grunnen for valget av Ti–Co–Sn-systemet var en publikasjon basert på DFT-beregninger (Yang *et al.*, 2008) som viser at fasen TiCoSn skal ha lovende egenskaper med hensyn på termoelektrisitet, og at fasen er mulig å dope i stor grad.



Figur 2-5: Isoterme snitt ved 797 °C (i fig.a) ved 597 °C ved Sn-innhold over 50 at. %) fra publiserte ternære fasediagrammer for systemet Ti–Co–Sn. Snitt a) er eksperimentelt fra (Stadnyk *et al.*, 2005a,b), snitt b) er beregninger fra (Yin *et al.*, 2007a,b).

Det har blitt publisert en god del forskjellige eksperimentelle resultater gjennom årene angående Heusler-fasen TiCoSn. Mens de binære forbindelsene i systemet Ti–Co–Sn er godt kjente, er det ikke enighet i litteraturen om de ternære fasene. To ternære fasediagrammer har vært publisert. Det ene fasediagrammet som baserer seg på eksperimentelle data, Figur 2-5a (Stadnyk *et al.*, 2005), bygger først og fremst på publikasjonene til Skolozdra , Stadnyk og Pierre, som rapporterer at både halv-Heusleren TiCoSn og full-Heusleren $TiCo_2Sn$ er stabile og at det er full fast oppløselighet mellom dem. Disse publikasjonene omhandler prøver syntetisert ved hjelp av lysbuesmelting og etterfølgende varmebehandling av prøver med sammensetning mellom TiCoSn og $TiCo_2Sn$, måling av de elektriske og magnetiske egenskapene og bestemmelse av enhetscellas dimensjoner fra XRD-data (Stadnyk *et al.*, 2005; Skolozdra *et al.*, 1990;

Pierre *et al*., 1993; Pierre *et al*., 1994; Kouacou *et al*., 1995). Figur 2-6 oppsummerer rapporterte akselengder for disse prøvene og prøvene fra Nobata *et al*. (1999) og (2002). Den rapporterte faste oppløseligheten for $TiCo_{2-x}Sn$ følger Vegars lov kun i området $x < 0{,}5$. Ved $x > 0{,}5$ holder akselengden seg stabil på omtrent 6 Å.



Figur 2-6: Plott av akselengder fra Skolozdra *et al.* (1990), Pierre *et al.* (1993), Nobata *et al.* (1999) og Nobata *et al.* (2002). Trendlinjene plottet mellom akselengdene i $TiCo_xSn$ for x = 1,0 og 1,4, og mellom x = 1,4 og 2,0 er fra Nobata *et al.* (1999).

Fasediagram i Figur 2-5b (Yin *et al*., 2007) er basert på CALPHAD-beregninger (Calculation of Phase Diagrams [Spencer, 2008]). Publikasjonen som fasediagrammet er tatt fra rapporterer om en fast oppløselighet som ved 797 °C strekker seg mellom $Ti_{0,303}Co_{0,394}Sn_{0,303}$ ($TiCo_{1,304}Sn$) og $Ti_{0,256}Co_{0,488}Sn_{0,256}$ ($TiCo_{1,91}Sn$). Ved 597 °C er det rapportert at det nesten ikke er noe fast oppløselighet. Beregningene tar utgangspunkt i at TiCoSn er stabil og bygger videre på dette. Modellen som er brukt i beregningene for å beskrive den faste oppløseligheten er (Co,Va)(Co)(Ti)(Sn), hvor Va står for vakanser. Antageligvis bukes romgruppen til halv-Heuslere $F\bar{4}3m$ (nummer 216) i beregningene, men dette er ikke spesifisert i publikasjonen. Forfatterne understreker i tillegg at ekstra arbeid på dette systemet er nødvendig.

I en rekke publikasjoner har det altså vært rapportert at prøvesammensetninger mellom

full-Heusler $TiCo_2Sn$ og halv-Heusler TiCoSn består av én kubisk Heusler-fase (Pierre *et al*., 1993; Stadnyk *et al*., 2005). En annen rekke publikasjoner tyder på at det ikke er mulig å lage verken halv-Heusleren TiCoSn (Nobata *et al*., 2002) eller $TiCo_{1+x}Sn$ ($x < 0,5$) ved varmebehandling av lysbuesmeltede prøver (Nobata *et al*., 1999; Yin *et al*., 2007a). Det er ikke publisert noen strukturstudie rundt disse prøvene, men fasen TiCoSn har blitt rapportert og brukt i en rekke publikasjoner med Pierre og Stadnyk som hoved- eller medforfattere (Stadnyk *et al*., 2005; Pierre *et al*., 1993; Pierre *et al*., 1994; Kouacou *et al*., 1995).

T. Nobata *et al*. undersøkte hvilke faser som dannes i en lysbuesmeltet prøve der syntesen startet med like mengder Ti, Co og Sn (Nobata *et al*., 1999; Nobata *et al*., 2002). I disse artiklene ble det konkludert med at i prøver med utgangssammensetning TiCoSn, etter lysbuesmelting og varmebehandling ved 800 °C i to uker, dannes det en Heusler-fase $TiCo_{1,5}Sn$ i stedet for halv-Heusleren TiCoSn. På bakgrunn av data fra Rietveld-raffinering av nøytrondiffraksjonsdata, rapporterer T. Nobata *et al*. (2002) at følgende faser er tilstede i en slik prøve:

$$0,69\ TiCo_{1,50}Sn + 0,05\ Ti_6Sn_5 + 0,06\ Sn$$

a (Å)	Referanse
6,067	(Skolozdra *et al*., 1990)
6,067	(Pierre *et al*., 1993)
6,072	(Nobata *et al*., 1999)
6,0718(3)	(Kandpal *et al*., 2007)
6,073	(Webster & Ziebeck, 1973)

Tabell 2-4: Rapporterte akselengder til full-Heusleren $TiCo_2Sn$.

Full-Heusleren $TiCo_2Sn$ er rapportert å ha akselengde *a* på mellom 6,067 og 6,073 Å i en rekke publikasjoner. Akselengdene sammen med referansene er oppgitt i Tabell 2-4. Fasen har også blitt studert med ND for bestemmelse av magnetisk struktur (Webster & Ziebeck, 1973) og med Mössbauer og NMR-spektroskopi for å undersøke substitusjoner innenfor Heusler-strukturen (Kandpal *et al*., 2007; Mahieu *et al*., 2004).

Webster & Ziebeck (1973) har studert $TiCo_2Sn$ med nøytrondiffraksjon ved 4,2 K med et aktivt magnetisk felt. Prøven hadde blitt varmebehandlet ved 800 °C før analysene og ble rapportert til å være énfase. Curie-temperaturen i publikasjonen er oppgitt som 359 K for dette stoffet. Det ble observert en ferromagnetisk ordning av magnetisk moment assosiert med Co-atomene i prøven. De observerte og beregnede magnetiske intensitetene fra publikasjonen er gitt i Tabell 2-5.

hkl	Nukleær intensitet		Magnetisk intensitet	
	Beregnet	Observert	Beregnet	Observert
111	0,903	0,870(10)	0	0,006(10)
200	0,053	0,074(10)	0,171	0,173(10)
220	0,593	(0,593)	0,131	0,147(10)
311	0,903	0,930(10)	0	0,00(1)
222	0,053	0,035(10)	0,085	0,080(10)

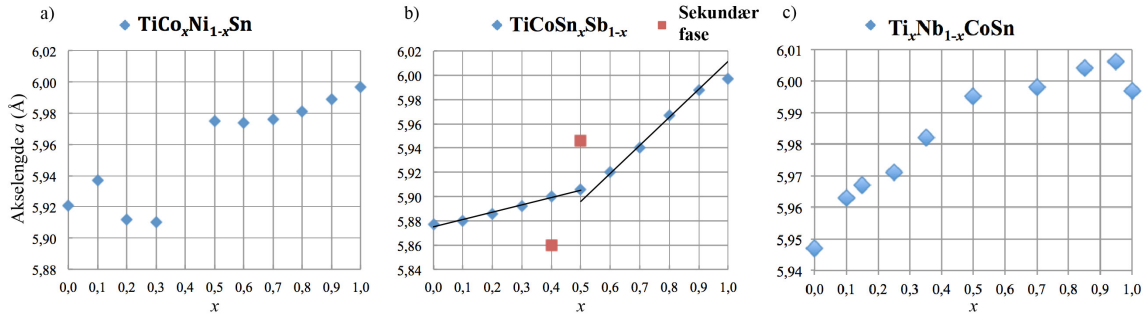
Tabell 2-5: Relative beregnede og eksperimentelle intensiteter for nøytrondiffraksjonsmønster for $TiCo_2Sn$, fra Webster & Ziebeck (1973).

Mahieu *et al*. (2004) rapporterte observasjonen av flere bidrag til absorbsjon i spekter fra full-Heusleren $TiCo_2Sn$ ved Mössbauer spektroskopi på tinn-119. Analysen er gjort under Curie-temperaturen som er oppgitt på 371 K i publikasjonen. Dette betyr at det enten finnes substitusjoner i omgivelsene rundt Sn-posisjonen innenfor Heusler-strukturen eller at prøven ikke er énfase $TiCo_2Sn$ men inneholder urenhetsfaser. XRD-diffraktogrammer viser ingen sekundære faser, kun $TiCo_2Sn$ med akselengde 6,076 Å.

En senere publikasjon av Kandpal *et al*. (2007) har studert substitusjoner i strukturen til varmebehandlet $TiCo_2Sn$-prøve ved hjelp av Mössbauer-spektroskopi på tinn-119, NMR-spektroskopi på kobolt-59 og DFT. Disse rapporterer akselengden a = 6,0718(3) Å og at ingen sekundære faser ble observert med XRD. Spektroskopistudiene viser at i Heusler-strukturen $TiCo_2Sn$ er det substitusjoner mellom Ti og Co som gir formelen $(Ti_{0,91}Co_{0,09})(Co_{1,91}Ti_{0,09})Sn$. Dette er vanskelig å observere med XRD siden Ti og Co er ganske like for røntgenstråler.

Som allerede nevnt, TiCoSn er antatt å være en halv-Heusler. Denne strukturen vil i så fall ha strukturelle egenskaper som ikke er vanlige hos andre halv-Heuslere, først og fremst fordi det er 17 valenselektroner per formelenhet, i stedet for 18 valenselektroner som er det vanlige for halv-Heuslere. På grunn av lukket-skall-elektronkonfigurasjon i overgangsmetall-Zintl-type-forbindelser vil disse forbindelsene være spesielt stabile. For halv-Heuslere tilsvarer dette 18 valenselektroner. Svært ofte, ved en endring i mengden av valenselektroner, vil strukturen til den kubiske enhetscellen bli destabilisert og det dannes en annen krystallstruktur i følge Rehr *et al*. (1994) og Graf *et al*. (2011). Et godt eksempel er TiCuSn som er heksagonal og ZrCuSn som er ortorombisk hver med 19 valenselektroner per enhetscelle (Shelyapina *et al.*, 2002).

For å kompensere for elektronmangel i TiCoSn kan det gjøres omfattende substitusjon alle tre tilgjengelige posisjoner X, Y og Z som er vist i Figur 2-2. Den minst elektronegative atomtypen (Ti) går inn i posisjonen X, den mest elektronegative atomtypen (Sn) går inn i posisjonen Z og den siste atomtypen (Co) går i posisjon Y. Atomer i posisjonene Y og Z danner ZnS-type struktur og atomene i X og Z danner NaCl-type struktur. Det er naturlig å gjøre n-type substitusjon for TiCoSn for å øke antall valenselektroner. For Heusler-forbindelser er det rapportert substitusjon på alle tre posisjoner (Graf *et al.*, 2011; Downie *et al.*, 2014).



Figur 2-7: a) Akselengder fra Pierre *et al.* (1994), b) akselengder fra Kouacou *et al.* (1995), c) akselengder fra Kouacou *et al.* (2008).

En av de mest kjente halv-Heusler-strukturene i sammenheng med termoelektrisitet er TiNiSn (Downie *et al.*, 2014) der en kan anta at kobolt er fullt substituert med nikkel og 18 valenselektroner blir oppnådd. En slik studie med substitusjon mellom kobolt og nikkel har blitt gjort i Pierre *et al.* (1994) og det viste seg at den elektriske resistiviteten (ved måling opp mot 300 K) øker når man bytter ut kobolt med nikkel. Hvis disse prøvene var en fase så ville det si at TiCoSn har metalliske egenskaper mens TiNiSn blir halvledende. Akselengder fra publikasjonen er plottet i Figur 2-7 a). Et stort sprang i ledningsevnen til $TiCo_xNi_{1-x}Sn$ skjer ved $x > 0{,}4$. Akselengdene endrer seg ikke lineært og en stor endring i akselengden skjer også rundt $x = 0{,}5$. I publikasjonen sies det at $TiCo_xNi_{1-x}Sn$ har full fast oppløselighet og akselengden for TiCoSn er oppgitt som $a = 5{,}997(3)$.

En annen kjent halv-Heusler i termoelektrisk sammenheng er TiCoSb (Xia *et al.*, 2000; Culp *et al.*, 2008; Qiu *et al.*, 2009). Ved å ta utgangspunkt i den mindre studerte TiCoSn kan en her anta at Sn er fullstendig substituert med Sb og dermed er 18 valenselektroner oppnådd. En studie med substitusjon mellom Sn og Sb har blitt gjort i Kouacou *et al.* (1995) og det ble rapporter at for fast oppløsning $TiCoSn_xSb_{1-x}$ øker den elektriske resistiviteten for prøver med $x < 0{,}3$ (for målinger opp mot 300K) fordi prøvene mister sin metalliske karakter. Her følger prøvene Vegards lov i to sammensetningsintervaler som er vist i Figur 2-7 b).

Løselighet mellom de to mindre kjente halv-Heuslerne NbCoSn og TiCoSn har blitt undersøkt av Kouacou *et al*. (2008). En serie bestående av ti prøver i område $Ti_xNb_{1-x}CoSn$ har blitt laget ved lysbuesmelting og varmebehandlet mellom 650 og 800 °C. Prøvene ble analysert med XRD og det ble påvist at prøvene ikke hadde sekundære faser og det var kun én Heusler-fase i hver av prøvene. Akselengdene fra referansen er plottet i Figur 2-7 c).

Av de binære fasene i dette systemet kan det nevnes at det er publisert data på Ti_5Sn_3 som har løselighet mot Ti_5Sn_3Co (Stadnyk *et al.*, 2005) og publikasjon om at Ti_5Sn_3Co er en egen fase hvor Co går inn interstitielt i Ti_5Sn_3 (Schuster *et al.,* 2000). Det bør også nevnes at TiCo er publisert med en utstrekning mot $TiCo_x$ hvor $x < 0,1$ (Takasugi & Izumi, 1987).

Som en oppsummering av litteraturundersøkelsen av de ternære fasene i Ti–Co–Sn-systemet kan det sies at det finnes uenighet om halv-Heusleren TiCoSn finnes. Der TiCoSn har blitt rapportert har den *a* omtrent på 6,00 Å, andre steder er det i stede observert en Heusler-fase med sammensetning $TiCo_{1,5}Sn$ med samme akselengde. Det har blitt rapportert løselighetsområder av forskjellig utstrekning mellom TiCoSn og $TiCo_2Sn$ som ikke øker systematisk hele veien. Faste oppløseligheter $TiCo_xNi_{1-x}Sn$, $TiCoSn_xSb_{1-x}$ og $Ti_xNb_{1-x}CoSn$ med utstrekning hele veien har blitt rapportert. Akselengdene i disse faste oppløsningene øker ikke systematisk hele veien. Full-Heusleren $TiCo_2Sn$ har akselengde *a* omtrent på 6,07 Å og har en ferromagnetisk struktur hvor de magnetiske refleksene overlapper med nukleære reflekser. Det er også rapportert 10 % substitusjon mellom Ti og Co i $TiCo_2Sn$.

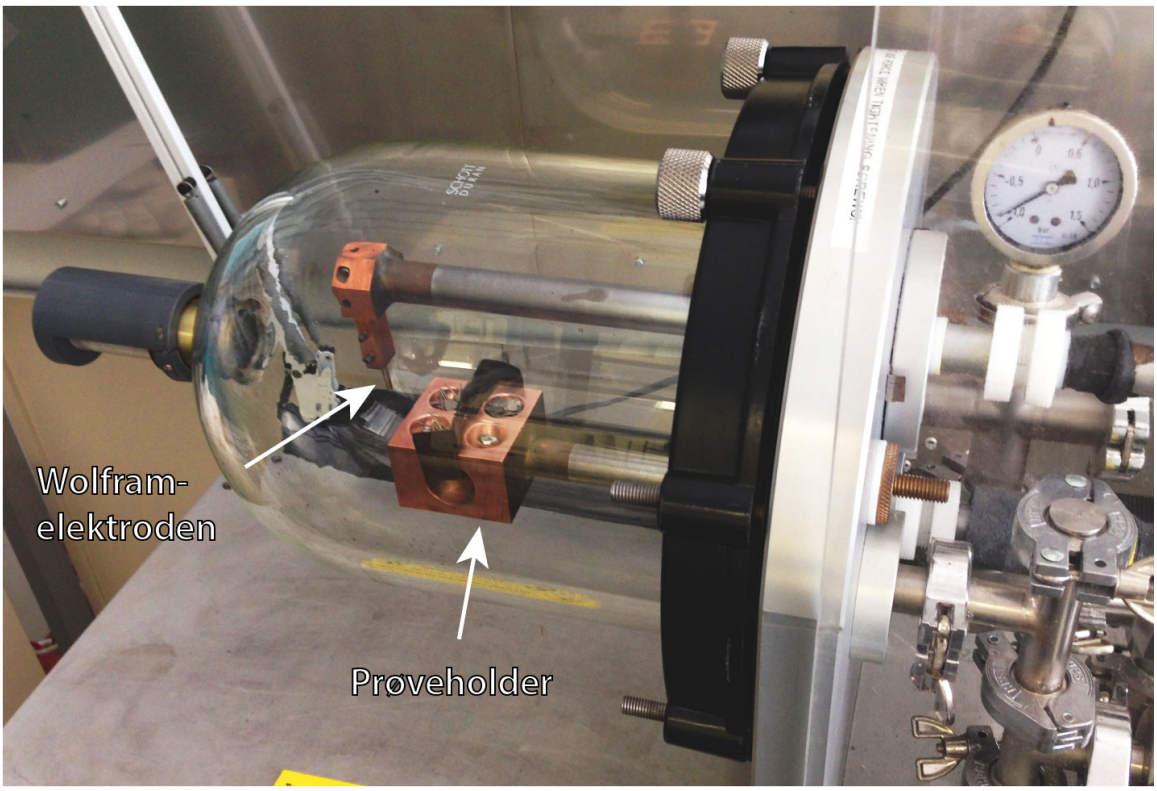
3. Eksperimentelle metoder

Polykrystallinske prøver ble lysbuesmeltet. Disse prøvene ble så knust, varmebehandlet og analysert med pulverdiffraksjon, mikroskopi og DTA. Pulveret av disse bulk-prøvene ble brukt som utgangsmateriale for videre syntese ved varmebehandling i kvartsglassampuller.

3.1 Syntese

3.1.1 Lysbuesmelting

I denne oppgaven ble det laget prøver ved lysbuesmelting på størrelse mellom 3 og 6 gram.



Figur 3-1: Reaksjonskammeret til lysbuesmelteren på IFE, Kjeller, 2014.

Lysbuesmelteren som ble brukt står på IFE, Kjeller. Den består av ikke kommersiell reaksjonskammer (Figur 3-1), strømforsyning WECO Discovery 160T, vakuumpumpe, vannkran og flaske med argon av renhet 99,999 %. Innveid råmateriale i form av biter eller grovt pulver plasseres i utdypninger på en vannavkjølt kobbekloss for smelting. Kobberklossen fungerer som en elektrode. En bevegelig arm, med en spiss wolframstav, plasseres over prøven og fungerer som den andre elektroden. Elektrodene dekkes til med en glassklokke for å kontrollere atmosfæren. Instrumentet som ble brukt i denne oppgaven funger ved et svakt undertrykk med argon på ~0,7 bar (undertrykket er for å holde systemet tett). Det er ønskelig å ha så lite oksygen som mulig i atmosfæren ved smelting. Systemet evakueres først til omtrent 0,1 mbar og så fylles med argon. For å oppnå lavt oksygennivå må dette gjentas fire eller fem ganger. Videre varmes og smeltes en titanklump i en av prøveposisjonene for å ytterligere redusere oksygengass nivået i reaksjonskammeret.

For å smelte prøven plasseres wolframelektroden omtrent én cm over ønsket prøve og så sendes det DC-spenning gjennom kretsen. I denne oppgaven ble det brukt 20 V spenning og mellom 20 og 75 A strøm. Elektronene beveger seg gjennom argonatmosfæren og danner lysbue. Oppvarmingen skjer hurtig og 5 gram prøve av titan smeltes på 3−10 sekunder avhengig av strømmen.

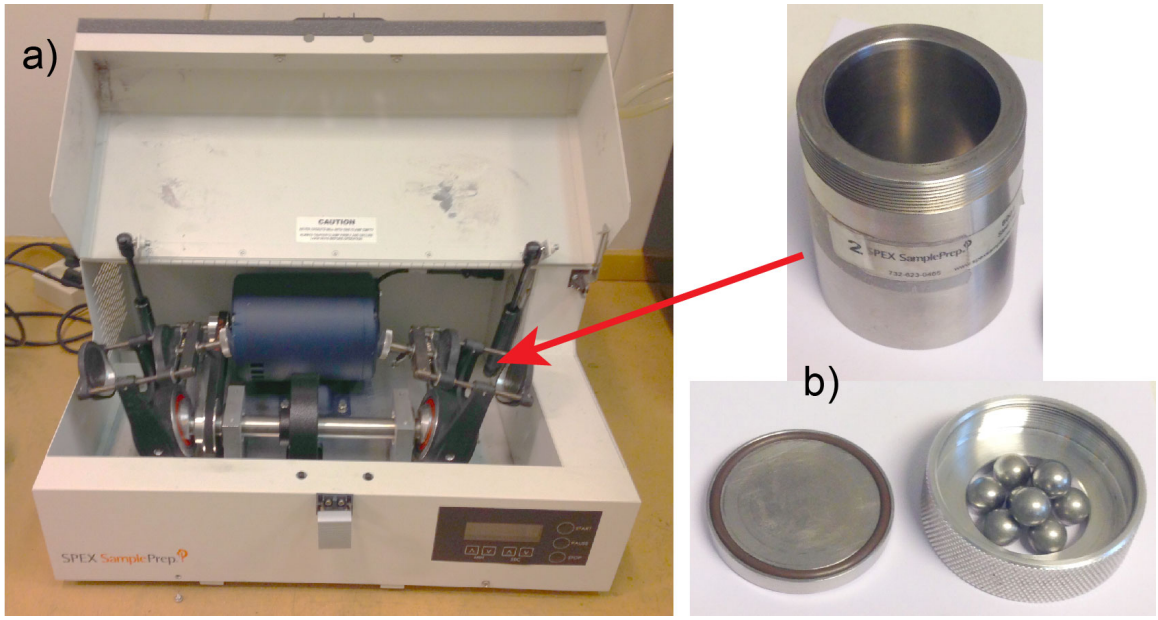
For å få en homogen prøve er det viktig å få alle stoffene til å smelte sammen til homogen smelte. Vanligvis skjer ikke dette ved første smelting. Derfor vil prøven ofte snus med bunnen opp, ved hjelp av den bevegelige wolframelektroden, og smeltes på nytt. Dette gjentas flere ganger for å gjøre prøven mer homogen. En homogen prøve etter smelting vil være kule- eller ellipseformet og blir ofte kalt for en knapp. Denne knappen blir ofte polert med sandpapir eller Dremel for å få bort forurensninger som noen ganger kan dannes på overflaten av prøven ved størkning. Disse forurensingene kommer ofte fra oksider eller rester av andre grunnstoffer fra instrumentomgivelsene som for eksempel hadde fordampet og satt seg på glassklokke.

Grunnstoffer har forskjellige smelte- og kokepunkter. Noen ganger, ved smelting av flere grunnstoffer, kan smeltepunktet til et av grunnstoffene være høyere enn kokepunktet til et annet. Dette kan gjøre det vanskelig å få en homogen smelte. Noen grunnstoffer har lavt nok damptrykk til at en betydelig del av grunnstoffet vil forsvinne fra prøven. Antimon er et slikt grunnstoff som kan fordampe i betydelige mengder (1–2 wt.%) (Melnyk *et al.,* 2000) under smelting.

3.1.2 Knusing og prøvepreparering

De fleste knappene, som kom ut av lysbuesmelteren, ble støpt inn i innstøpningsmiddel Demotec 33 og kuttet i to deler slik at delene ble representative. Den ene halvdelen ble slipt og undersøkt med SEM og lysmikroskopi. Den andre halvdelen ble knust og brukt videre til syntese. Alle nye sammensetninger, som kom ut av lysbuesmelteren, ble inspisert på denne måten. Prøver med reprodusert sammensetning ble kulemøllet hele uten innstøping og bevaring av den ene halvdelen. Disse prøvene ble etter smelting inspisert med XRD og visuelt (om de var runde uten tydelige skyller), og så ble resultatene fra XRD sammenliknet med andre prøver av samme sammensetning for å sjekke om prøvene var av riktig sammensetning. For eksempel ble kun de to første, av de totale seks TiCoSn-prøvene, innstøpt og inspisert med SEM og lysmikroskopi. De fire andre ble knust hele hvor en av dem ble forkastet fordi den så annerledes ut på diffraktogrammer enn de andre.

To knusemåter ble brukt og sammenliknet i oppgaven. Alle NbFeSb-prøvene, og de første prøvene som ble laget i Ti–Co–Sn-systemet, ble knust for hånd i agatmorter. Disse prøvene markeres med HC (hand crushed) i navnet. Mesteparten av prøvene fra Ti–Co–Sn-systemet i denne oppgaven ble kulemøllet, hvis ikke noe annet er spesifisert. Kulemølling ble gjort i beger 8001 fra SPEX av herdet stål med ti kromstålkuler á fire gram fra Martin/Maridt (produktnummer 1.3541, 14% Cr). Møllemaskinen er 8000D Mixer/Mill fra SPEX SamplePrep (Figur 3-2) som lager høyenergetiske ristebevegelser. Prøver ble lukket i hanskeboks under argon og kulemøllet i seks minutter. Disse prøvene markeres med BM (ball milled).

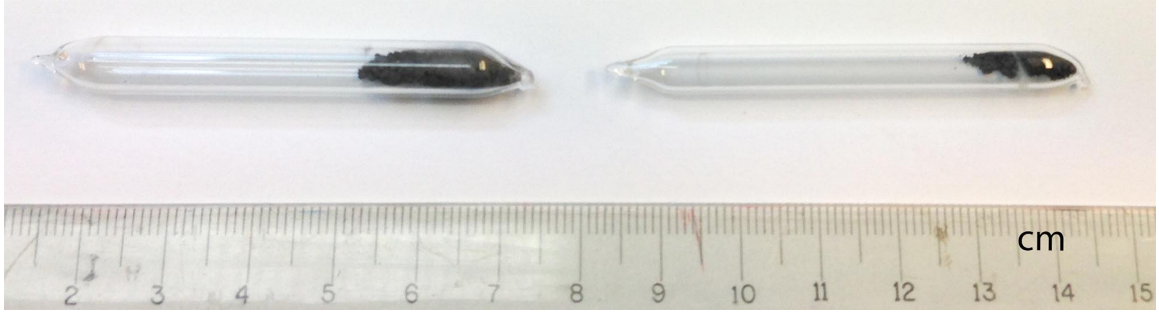


Figur 3-2 : Kulemøllen 8000D Mixer/Mill fra SPEX SamplePrep a) og beger 8001 fra SPEX sammen med kuler 1.3541 fra Martin/Maridt b).

Kulemøllet pulver ble som regel oppbevart i eksikator under vakuum, men det ble eksponert for luft ved flere anledninger.

3.1.3 Varmebehandling

Prøvene som kommer fra lysbuesmelteren har blitt raskt avkjølt fra smeltet tilstand. Disse prøvene representerer ikke en likevektstilstand ved en bestemt temperatur. For å homogenisere disse prøvene ved en valgt temperatur ble de knust gitt en isoterm varmebehandling. Denne varmebehandlingen ble gjort i evakuerte ampuller av kvartsglass etterfulgt av bråkjøling i vann. En slik ampulle er et lukket system, noe som betyr at det er mulig å oppnå god kontroll på sammensetning av prøven ved å ha konstant mengde av reaktantene og sluttproduktene. Ampullen vil for eksempel beskytte prøven fra oksidering og forhindre fordampning av ev. flyktige komponenter. Kvartsglass et er velegnet materiale for en slik ampulle: materialet reagerer med svært få stoffer, det kan brukes til temperaturer opp til 1100–1250 °C, det lar seg forme og lukke i en gassflamme, det har liten utvidelseskoeffisient og samtidig god varmeledningsevne, dermed kan kvartsglassampuller bråkjøles i vann fra temperaturer over 1000 °C.



Figur 3-3: Prøve i kvartsglassampuller av typisk størrelse.

Valg av varmebehandlingstemperatur er ingen triviell oppgave. Temperaturen skal være så høy som mulig for å raskere oppnå likevekt i prøven, men samtidig skal ikke temperaturen være høyere enn smeltepunkt eller dekomponeringstemperatur, som er unike for alle stoffer og materialer. Basert på litteratur ble 850 °C valgt som varmebehandlingstemperatur for NbFeSb, og 700 °C som den primære temperaturen for varmebehandling av prøver i Ti–Co–Sn-systemet. Fra den sistnevnte ble noen prøver også undersøkt ved temperaturer ned til 500 °C og opp til 1000 °C. Alle prøver ble bråkjølt i vann etter varmebehandling for å ”fryse” likevekten ved varmebehandlingstemperaturen.

Noen av prøvene i Ti–Co–Sn-systemet avla et belegg på innsiden av kvartsglassampuller under varmebehandling. Dette ble observert ved 800 °C og høyere, men ikke ved 700 °C og lavere. Dette belegget har lett for å krype på ampulleveggen selv til de stedene hvor prøven ikke har vært i kontakt med ampullen. For å unngå dannelse av dette belegget ble det forsøkt to tiltak: å legge et karbonlag på innsiden av ampullen og å minske kontaktoverflaten mellom pulveret og ampullen.

Karbonbelegget ble laget ved å ha noen dråper aceton i ampullen, og så brenne dette av ved å varme bunnen av ampullen i en svak gassflamme. Den fullstendige forbrenningen skaper et sotlag på innsiden av ampullen som skulle fjerne kontakten mellom pulveret og kvartsglass. Den andre metoden gikk ut på å minke overflaten som kan få belegg ved å lage en ”propp” rett over pulveret, men en stav eller ”ull” av kvartsglass.

En typisk pulverprøve for varmebehandling i denne oppgaven veier mellom 50 og 200 milligram. Et unntak er prøver som ble laget for nøytrondiffraksjon, hvor det ble varmebehandlet pulver fra en hel knapp på omtrent 5 gram.

Typisk varmebehandlingstid er over 14 dager ved 500 °C, mellom 5 og 10 dager ved 700 °C og 1–5 dager ved 1000 °C. De håndknuste prøvene og prøver varmebehandlet under 700 °C ble ofte varmebehandlet to–tre ganger, hvor prøvene ble bråkjølt, tatt ut av ampullen, knust og blandet i morter og lagt inn i ovn på nytt. Dette ble gjort for å få partikler med ulike sammensetninger nærmere hverandre for at likevekten skal oppnås raskere.

3.2 SEM

Sveipelektronmikroskopi (SEM) ble brukt for sammensetningsanalyse og avbildning av prøvene. Dette er en teknikk som analyserer omtrent 1 μm inn i prøven. Kjemisk sammensetning ble bestemt med energidispersibel spektroskopi (EDS), hvor den karakteristiske røntgenstrålingen for hvert grunnstoff i analysepunktet på prøven sendes ut ved bombardering med elektroner. Tilbakespredte elektroner ble brukt for avbildning av mine flate og polerte prøver. Denne typen avbildning viser fasekontrast som avhenger av gjennomsnittlig Z i fasen, hvor faser med høyest Z vil se lysest ut.

To SEM-instrumenter ble brukt i denne oppgaven, Hitachi TM-3000 og FEI Quanta 200F. Modellen fra Hitachi hadde kun mulighet for avbildning med tilbakespredte elektroner og EDS-mapping med programvare Quantax70 for EDS og TM3000 Ver.02–03 for avbildning. Det er mulig å analysere områder fra under 1 μm^2 til over 1 mm^2. Arbeidsspenningen er 15 kV. Modellen til FEI i tillegg til avbildning med tilbakespredte elektroner og EDS-analyser også kunne avbilde med sekundære. Spenning på 10–20kV ble brukt.

3.3 TEM

Transmisjonselektronmikroskopi (TEM) ble brukt for avbildning, diffraksjon og kjemisk sammensetningsanalyse med EDS. TEM er en teknikk som analyserer svært små områder av prøven, i størrelsesorden av nanometer. Mikroskopet som ble brukt er FEI Titan på fysisk institutt.

3.4 DTA

Differensiell termisk analyse (DTA) ble brukt for bestemmelse av smeltepunkt for noen av prøvene. DTA detekterer endoterme og eksoterme prosesser som skjer med prøven ved kontrollert oppvarming eller avkjøling. Instrumentet er STA 409 med kontroller TASC 414/3 fra NETZSCH. Den er utstyrt med en platinaovn som kan gå opp til 1500 °C. DTA-holder består av to alumina-prøveholdere som plasseres på hver sitt termoelement. Prøven plasseres i den ene prøveholderen mens den andre er en tom prøveholder som kalles for referanse. Instrumentet leser av temperaturer på bunnen av prøveholdere og detekterer forskjeller som oppstår mellom disse ved oppvarming eller avkjøling av systemet.

Prøvene ble lukket i små og tynne kvartsglassampuller som er 5 mm brede og omtrent 15 mm høye. I en slik ampulle er det plass til 80-100 mg prøve. Ampullene ble plassert i alumina-prøveholder med alumina-pulver for å få mer kontaktoverflate og støtte ampullen. Eksperimentene ble kjørt under gjennomløpende argon (99,999 %) med oppvarming- og avkjølingshastighet 20 K/minutt.

3.5 XRD

For XRD ble det brukt diffraktometer Bruker ASX D8 Discover som står på Kjemisk institutt ved Universitetet i Oslo. Instrumentet bruker Cu-stråling med Ge(111) fokuserende monokromator som monokromerer strålen til Cu $K\alpha_1$ med λ = 1,5406 Å. Detektoren er LynxEye med muligheter for energifiltrering. Eksperimentene ble kjørt med fast åpning (fordi GSAS ikke takler variabel åpning). Instrumentet er satt opp i Bragg-Brentano geometri og det ble brukt steglengder mellom 0,01 og 0,03 °2θ. Prøvene ble kjørt på flatplate-prøveholder av glass og prøvene antas å være "uendelig tykke". En typisk kjøring var i område 20–120 °2θ. Prøver ble kjørt med energifiltrering på detektoren for å få en lavere bakgrunn, siden både Co og Fe fluoriserer mye ved Cu-stråling og gir en unødvendig høy bakgrunn og dermed høyere usikkerheter i intensiteter.

NIST 640d Si ble brukt som internstandard med akselengde 5,43123 Å.

3.6 SXRD

SXRD er kjørt på den Sveitsisk-Norske strålelinjen (SNBL) på European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), synkrotronfasilitetene i Grenoble, Frankrike. Kjøringene er kjørt av Marit Riktor i november 2013. Prøven ble kjørt i borglasskappelær 0,3 mm i diameter med λ = 0,50483 Å. Jeg fikk kjøringen som en tabell med 2θ, tellinger og intensiteter som ble konvertert til GSAS-formatet ved hjelp av programmet Powder4 med 2θ og intensiteter.

3.7 ND

Nøytrondiffraksjon er kjørt på diffraktometeret PUS på IFE, Kjeller med reaktor JEEP II som nøytronkilde. Instrumentet er utstyrt med en Ge-monokromator og to bevegelige detektorbanker med detekteringsintervall på 30 °2θ hver. Målingene er kjørt mellom 10 og 130 °2θ med bølgelengde 1,5548 Å for TiCoSn og $TiCo_{1,5}Sn$ og 1,5539 Å for

$TiCo_2Sn$. Prøvene ble kjørt i vanadiumholdere med diameter på 0,6 mm som var lukket i argon. Det ble oppdaget desynkronisering mellom de to detektorbankene under analysen på $TiCo_{1,5}Sn$. Diffraktogrammet for denne kjøringen måtte splittes i to og forfines hver for seg med ulike nullpunktsfeil.

3.8 GSAS

Programvaren GSAS med grafisk brukergrensesnitt EXPGUI av Revisjon 1188 ble brukt for Rietveld-forfining i oppgaven (Toby, 2001; Larson & Dreele, 2004). Parametere som ble forfinet:

Parameter	Beskrivelse og kommentar
a, b, c, α, β, γ	Celleparametere
U_{iso}	Betegnelse på temperaturfaktorer i GSAS
occ	Okkupasjon *
Bakgrunn	Funksjontype 1 – Shifted Chebyschev, 10-16 termer
zero	Nullpunktsfeil
POLA	Polarisasjonsfaktor, IPOLA 1, POLA 0,7 for XRD og POLA 0,95 for SXRD
Scale Factor, Phase Fractions	Skaleringsfaktor og faseskaleringsfaktor
GU, GV, GW, LX, LY, S/L, asym, shft, trns	Profilparametere **
March-Dollase PO	Preferert orientering ***

Tabell 3-1: Parametere i GSAS som ble forfinet.

* alltid for Heuslere, ellers kun om nødvendig
U_{iso} for Co-posisjonene 4c og 4d ble låst og tvunget til å endre seg likt

** type 3 for XRD med GV, GW, LX, LY, S/L, shft, trns (S/H satt til 0,025)
type 2 for SXRD med GU, GV, GW, LX, LY, asym
type 2 for ND med GU, GV, GW, LX, LY, asym

*** for Si 111

3.9 Annen programvare

EVA V3.1 fra **Bruker** for visning og bearbeiding av diffraktogrammer fra XRD

PowderCell for Windowsn Version 2.4 (8.03.2000) laget av W. Kraus & G. Notze.

Powder4 version 1.5b – 26 feb 04 for konvertering av SXRD-data

FileExchange V 1.2.28 fra **Bruker** for konvertering mellom Raw V4 og Raw V3

ConvX GUI-versjonen for konvertering fra .RAW til .dat som er leselig i GSAS *

* Det ble observert mot slutten av oppgaven at ConvX avrunder steglengden fra 7 til kun 3 siffer. Dette utgjør ikke signifikant forskjell for resultater fra tilpasningen, men nullpunkts feil, høydefeil og transmisjon får urealistiske verdier ved for grov avrunding av steglengde.

3.10 Liste over grunnstoffer

Grunnstoffene ble tatt fra strukturfysikk sin lager som blant annet inneholder en mengde gamle og umarkerte grunnstoffer.

	Form	Renhet	Forhandler, produktnummer
Niob (Nb)	Niobplate, 2 mm tykkelse	Ukjent *	Ukjent
	Pulver, -325 mesh	99,8%	Alfa Aesar, 10275
Jern (Fe)	Stav, Ø = 6,3 mm	99,98%	Sigma-Aldrich, 266213
	Pulver, -325 mesh	98%	Alfa Aesar, 39813
Antimon (Sb)	Bulk	99,99%	Alfa Aesar, 00030
Titan (Ti)	Tråd, Ø = 1 mm	99,9%	Koch-Light Lab, 8755h
	Pulver, -325mesh	99,5%	Alfa Aesar, 42624
Kobolt (Co)	Tråd, Ø = 1 mm	99,995%	Sigma-Aldrich, 266701
	Plate, 3 mm tykkelse	Ukjent *	Ukjent
	Pulver, -325mesh	99,5%	Alfa Aesar, 10456
Tinn (Sn)	Granuler, 3 mm	99,99+%	Alfa Aesar, 36641
	Granuler, 6 mm	99,95%	VWR, 23723.231
	Pulver, -325mesh	99,8%	Alfa Aesar, 10379

Tabell 3-2: Liste over grunnstoffer.

* - ingen andre grunnstoffer ble observert med EDS-analyse

3.11 Liste over prøver laget med lysbuesmelter

Prøvenavn	Normert sammensetning	Kommentarer	Notis
NbFeSb_040313	$Nb_{0,333}Fe_{0,333}Sb_{0,333}$	Med 2x3x10 mm^3 biter av niob	
NbFeSb_190313	$Nb_{0,333}Fe_{0,333}Sb_{0,333}$	Med grovt spon av niob	
NbFeSb_240313	$Nb_{0,333}Fe_{0,333}Sb_{0,333}$	Med fint spon av niob	
Fe_2Nb			
Sb_2Nb		Kunne ikke smeltes sammen	
FeNb	$Fe_{0,500}Sb_{0,500}$	Duktil	1
20-80	$Nb_{0,333}Fe_{0,333}Sb_{0,333}$		
30-70	$Nb_{0,333}Fe_{0,333}Sb_{0,333}$		
40-60	$Nb_{0,333}Fe_{0,333}Sb_{0,333}$		
TiCoSn_030413	$Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$	Fått fra Kenneth Strand 03/04-13	
TiCoSn_A	$Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$	Laget for ND	BM
TiCoSn_B	$Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$		BM
$TiCo_{1,5}Sn$_A	$Ti_{0,286}Co_{0,428}Sn_{0,286}$	Laget for ND	BM
$TiCo_{1,5}Sn$_B	$Ti_{0,286}Co_{0,428}Sn_{0,286}$		BM
$TiCo_{1,25}Sn$	$Ti_{0,308}Co_{0,384}Sn_{0,308}$		2
$TiCo_{1,5}Sn$	$Ti_{0,286}Co_{0,428}Sn_{0,286}$		2
$TiCo_{1,75}Sn$	$Ti_{0,267}Co_{0,466}Sn_{0,267}$		2
$TiCo_2Sn$	$Ti_{0,250}Co_{0,500}Sn_{0,250}$		2
$TiCo_2Sn$	$Ti_{0,250}Co_{0,500}Sn_{0,250}$		BM
$TiCo_2Sn$	$Ti_{0,250}Co_{0,500}Sn_{0,250}$	Laget for ND	BM
$TiCoSn_{0,5}$	$Ti_{0,400}Co_{0,400}Sn_{0,200}$		
TiCo	$Ti_{0,500}Co_{0,500}$	Duktil	1
$Ti_{0,48}Co_{0,48}Sn_{0,04}$	$Ti_{0,480}Co_{0,480}Sn_{0,040}$		2
$Ti_{0,45}Co_{0,45}Sn_{0,10}$	$Ti_{0,450}Co_{0,450}Sn_{0,100}$		2
$Ti_{0,35}Co_{0,50}Sn_{0,15}$	$Ti_{0,350}Co_{0,500}Sn_{0,150}$		2

$Ti_{0,35}Co_{0,55}Sn_{0,10}$	$Ti_{0,350}Co_{0,550}Sn_{0,100}$		2
$Ti_{0,30}Co_{0,50}Sn_{0,20}$	$Ti_{0,300}Co_{0,500}Sn_{0,200}$		2
$Ti_{0,40}Co_{0,50}Sn_{0,10}$	$Ti_{0,400}Co_{0,500}Sn_{0,100}$		2
$Ti_{0,350}Co_{0,500}Sn_{0,150}$	$Ti_{0,350}Co_{0,500}Sn_{0,150}$		BM
$Ti_{0,325}Co_{0,500}Sn_{0,175}$	$Ti_{0,325}Co_{0,500}Sn_{0,175}$		BM
$Ti_{0,300}Co_{0,500}Sn_{0,200}$	$Ti_{0,300}Co_{0,500}Sn_{0,200}$		BM
$Ti_{0,275}Co_{0,500}Sn_{0,225}$	$Ti_{0,275}Co_{0,500}Sn_{0,225}$		BM

Tabell 3-3:Liste over prøver laget med lysbuesmelter.

BM – kulemøllet

1 – kunne ikke knuses

2 – deler knust og deler kulemøllet

– For Ti–Co–Sn-systemet ble det ble funnet hensiktsmessig å benytte en normert sammensetning med tre desimaler for prøvenavn. Dette ble gjort for å skylle prøvesammensetninger fra fasesammensetninger som noteres med formelenhet-notasjon.

– NbFeSb-notasjonen brukes til å beskrive både formelenheter og prøvesammensetninger.

4. Introduksjon til resultater

Denne masteroppgaven hadde som hovedmål å utarbeide en syntesemetode for halv-Heuslerene NbFeSb og TiCoSn med utgangspunkt i lysbuesmelting. Det ble også forsøkt syntese via mekanisk legering og pulverbasert syntese fra grunnstoffer som alternative syntesemetoder, men nesten alle prøvene i denne oppgaven hav vært innom lysbuesmelting. Det tok ikke alt for lang tid å utvikle en metode for syntese av énfase NbFeSb, men arbeidsretningen måtte omvurderes etter flere mislykkede synteseforsøk på fasen TiCoSn. For å forstå hvorfor disse forsøkene var mislykket, og hva det var som egentlig skjedde med disse prøvene, ble det utforsket flere sammensetninger rundt TiCoSn i systemet Ti–Co–Sn. Strukturstudie basert på Rietveld-forfining av data fra XRD, SXRD og ND viste flere nye resultater som ikke har vært rapportert i litteraturen. Det ble blant annet funnet at halv-Heusleren TiCoSn antageligvis ikke er stabil. Det ble i stedet funnet et homogenitetsområde mellom $TiCo_{1,5}Sn$ og $TiCo_2Sn$. Det er også påvist et homogenitetsområde som strekker seg fra TiCo til $TiCo_2Sn$, med et mulig gap mellom $Ti_{1,1}Co_2Sn_{0,9}$ og $Ti_{1,4}Co_2Sn_{0,6}$ ved temperaturer under 800 °C.

Resultatdelen av oppgaven er delt i to kapitler fordi arbeidet utført på Nb–Fe–Sb og Ti–Co–Sn fokuserer på forskjellige problemstillinger. Arbeidet på Nb–Fe–Sb dreide seg mest om synteseutvikling med mindre fokus på diffraksjon, mens arbeidet på Ti–Co–Sn-systemet ble mer fokusert på diffraksjons- og strukturstudie ved varmebehandling og Rietveld-forfining.

Resultatene er stort sett presentert i kronologisk rekkefølge fordi dette vil hjelpe leseren å forstå hvorfor hvert neste steg har blitt tatt på basis av de foregående resultatene og observasjonene. Mellomdiskusjon er også tilstede i dette kapittelet av samme grunn, for å hjelpe leseren å følge den ”røde tråden” gjennom oppgaven. En mer omfattende diskusjon, sammenkobling og dannelse av helhetsbilde over resultatene gis i kapittel 7.

5. Resultater fra NbFeSb

Fokuset i denne delen av oppgaven ligger i fremstilling av prøver med halv-Heusleren NbFeSb. Lysbuemelting var en del av syntesen både fordi oppgaven var definert slik av mine veiledere og fordi det er den mest gunstige syntesemåten for denne typen materialer. Her er to av grunnstoffene duktile og vanskelige å knuse til pulver, så syntese basert på varmebehandling av pulver er mindre aktuelt. Jeg hadde tilgang til store mengder av grunnstoffer i bulk og noe begrenset tilgang til grunnstoffer i pulverform. Her er bulk definert som biter som er større enn det som er vanlig å betegne som pulver.

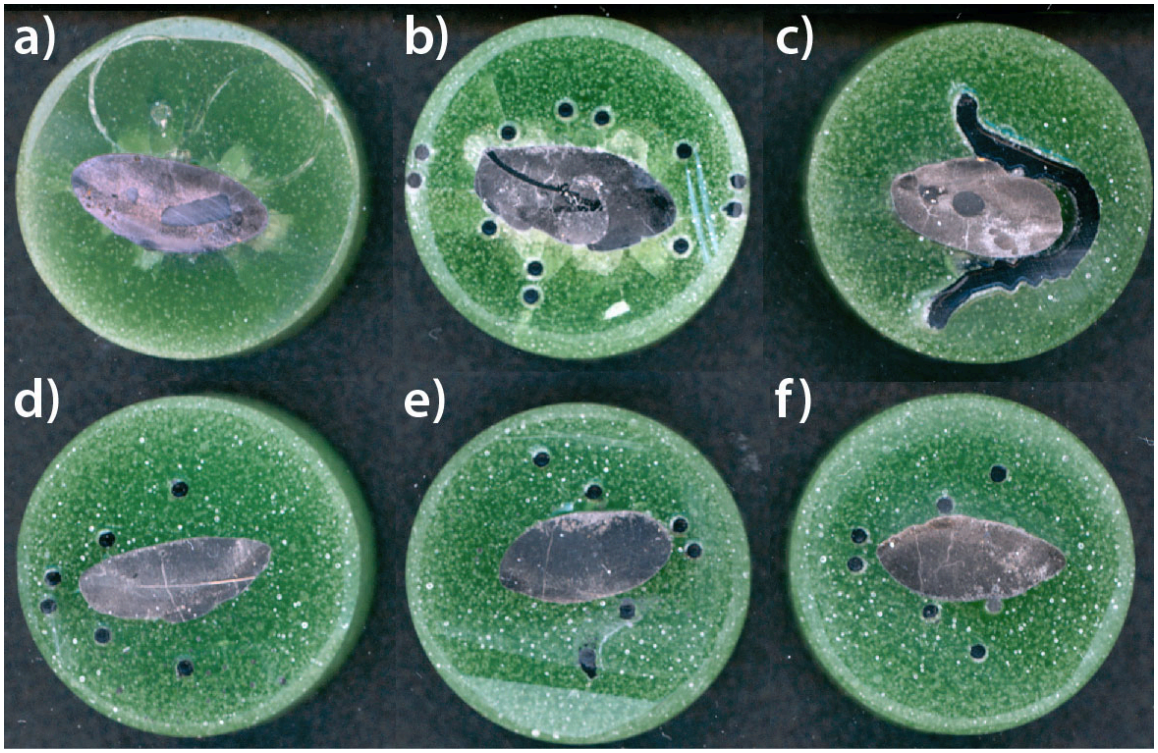
Utfordringene i denne delen av oppgaven lå først og fremst i syntesen av halv-Heusler-fasen NbFeSb. Lysbuesmelting av grunnstoffene i bulk er problematisk, siden niob smelter ved 2468 °C og antimon koker ved 1750 °C. For å omgå dette problemet ble flere synteseveier basert på lysbuesmelting utprøvd i forsøk på å utvikle en metode for fremstilling av halv-Heusler-fasen NbFeSb.

5.1 Syntese

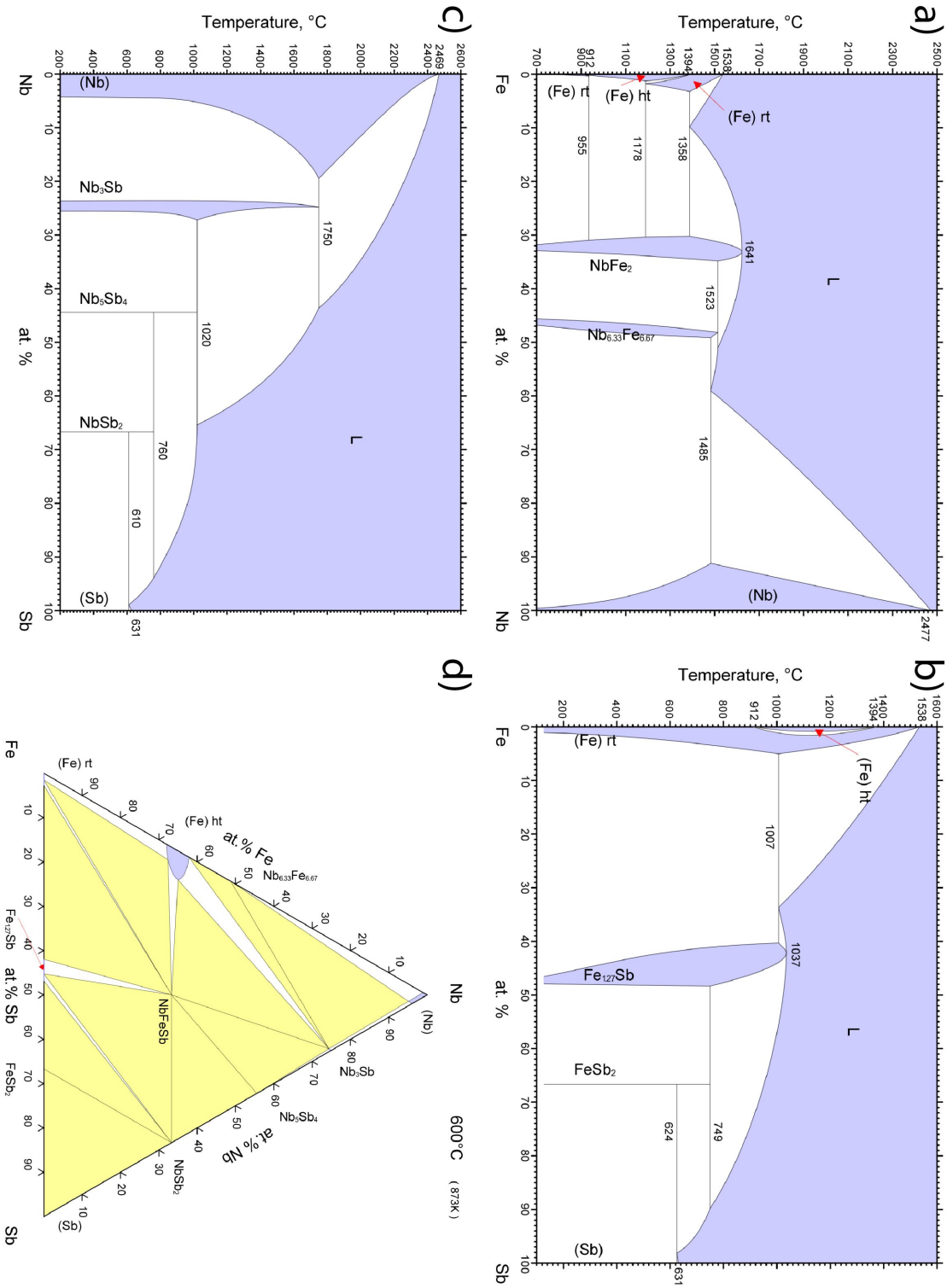
Totalt ble det lysbuesmeltet seks prøver med sammensetning NbFeSb. Kuttet snitt av de resulterende prøvene er vist i Figur 5-1. Det var ikke en enkel oppgave å lage homogene prøver med denne sammensetningen på grunn av store forskjeller i smelte- og kokepunktene til grunnstoffene. Flere synteseveier ble utforsket. Varmebehandlings-temperatur for dette systemet ble valgt til 850 °C. Ved innveiing av grunnstoffene for lysbuesmelting ble det lagt på 0,5–1 at.% Sb til overs for å kompensere for fordampningen under smelting. Vekttapet i prøvene etter smeltingen var ikke mer enn 0,2 wt.%.

Utenom lysbuesmelting ble sammensetningen også forsøkt syntesert ved varmebehandling av sammenblandete grunnstoffer i pulverform og mekanisk legering ved kulemølling. For begge metodene ble det brukt grunnstoffer i pulverform som var omtrent 40 µm store partikler. Varmebehandling ble utført i kvartsglassampuller ved

850 °C i to uker, men forsøket var mislykket siden den resulterende prøven var duktil og tydelig ikke sammengrodd. Sammensetningen NbFeSb ble også forsøkt laget ved kulemølling av pulver av grunnstoffene i stålbeger i 150 timer. Denne metoden var noe mer vellykket, men sammensetningen til den resulterende Heusler-strukturen er noe uklart siden omtrent 70 % av pulveret ble tapt ved denne syntesen. Pulveret hadde blitt legert inn i stålbegeret og var ikke mulig å skrape av.



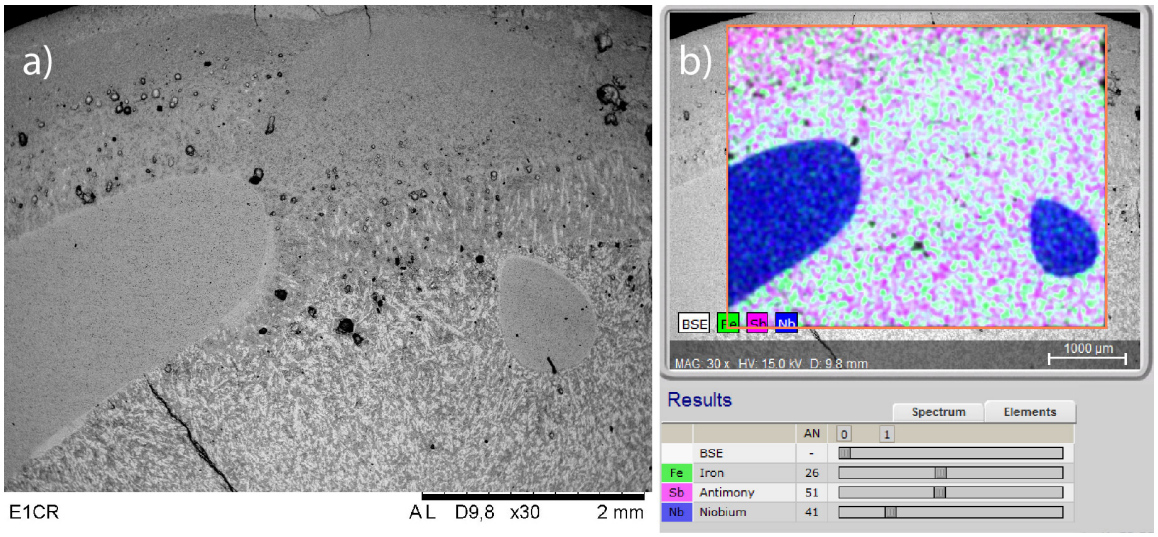
Figur 5-1: Innstøpt og polert snitt av prøver med utgangssammensetning NbFeSb. Prøver smeltet direkte fra grunnstoffer er avbildet på a) – c). Prøver laget via Fe–Nb og Fe–Sb: 40-60 d), 30-70 e), 20-80 f). Følgende former av niob ble brukt i syntesen: store biter a), grovt spon b), fint spon c) – f).



Figur 5-2: Binære fasediagrammer for a) Fe–Nb (Okamoto, 2002), b) Fe–Sb (Boa *et al.*, 2008) og c) Nb–Sb (Lomnytska & Kuz'ma, 2006). Isotermt snitt ved 600 °C av det ternære fasediagrammet Nb–Fe–Sb d) (Melnyk *et al.*, 1999a,b).

5.1.1 Direkte smelting av grunnstoffene

Den første syntesen ble basert på lysbuesmelting direkte fra grunnstoffene. Utgangsmaterialene var grunnstoffene i form av en stav av jern på 6 mm i diameter, som ble kuttet i 2–3 mm tykke skiver, antimon som ble knust til biter omtrent like store som de av jern, og en plate niob. Først ble det brukt biter av niob som var omtrent $2 \times 3 \times 10\ mm^3$. Denne fremgangsmåten viste tydelige vansker alt ved den første prøven som ble laget. Snitt av prøven er avbildet i Figur 5-1 a. SEM-bilder i Figur 5-3 viser en bit av niob i denne prøven etter sammensmelting. Vi ser at niob ikke ble smeltet og dermed reagerte ikke sammen med resten av grunnstoffene. Den korteste avstanden på tvers av biten på figuren er 1,7 mm. Biter som ble brukt er 2 mm i tykkelse, så det kan anslås at minst 0,15 mm fra hver overflate av niobbiten reagerer med resten av grunnstoffene under smelteprosessen. Selv etter gjentatte smeltinger forble det store biter av niob i prøven. Flyktigheten til Sb begrenser hvor mye man kan varme prøven; selv etter få sekunders smelting fylles reaksjonskammeret med tåke av antimondamp.



Figur 5-3: Prøven NbFeSb syntesert via sammensmelting av grunnstoffene med store biter av niob. Prøven er avbildet med tilbakespredte elektroner for fasekontrast (a) og kartlagt med EDS-analyse (b). Bildene viser store områder i prøven som er rike på niob.

For å fremskynde reaksjonen ble det brukt spon av niob, slik at overflaten blir større i tillegg til at bitene ble fysisk deformert og dermed noe mer reaktive. Disse ble fremstilt ved å bore en niobplate. Først med et bor som var 10 mm i diameter. De resulterende sponene som var ca. 0,2–0,5 mm tykke. Dette var ikke tilstrekkelig. Det er tydelige inhomogeniteter i prøven med niob-rike områder som vi ser på snittet av den sammensmeltede prøven på Figur 5-1 b). De niob-rike områdene har den lange og tynne formen til sponene. Dette betyr at sponene ikke ble fullstendig smeltet.

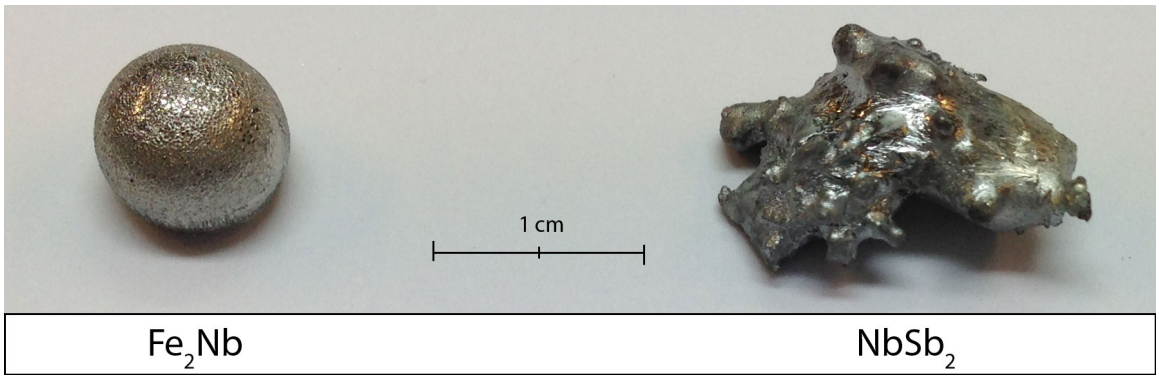
Deretter ble det laget spon med 3 mm bor. Dette ga spon som var 0,1–0,3 mm tykke. Snitt av de smeltede prøvene er avbildet på Figur 5-1 c). Disse sponene ble smeltet sammen til niob-rike områder, men disse områdene reagerte ikke fullstendig med resten av grunnstoffene under smelting.

Syntese av NbFeSb via direkte smelting av grunnstoffene lyktes ikke. En annen tilnærming som er mulig å tenke seg er å smelte to av grunnstoffene sammen for å danne sprø intermetalliske faser, slik at disse kan knuses og blandes sammen til støkiometrisk NbFeSb.

5.1.2 Via prøver fra binære systemer Nb–Sb og Nb–Fe

Først ble det prøvd en sammensmelting av niob og jern, for så å blande det med antimon. NbFe ble smeltet til en rund klump, men den var duktil og kunne følgelig ikke knuses selv i flytende nitrogen. Andre tilnærminger måtte bli utforsket.

En inspeksjon av fasediagrammene Nb–Sb og Nb–Fe (Figur 5-2 a) og c) pekte mot sammenblanding av to binære sammensetninger som muligens kan være sprø, $NbSb_2$ og Fe_2Nb. Jern og antimon ble lett smeltet til en rund og homogen klump med sammensetning Fe_2Nb, mens Nb_2Sb-prøven ble tydelig inhomogen. Antimon hadde kun reagert med overflaten av niobsponene og så begynte å fordampe så mye at smeltingen måtte stoppes.

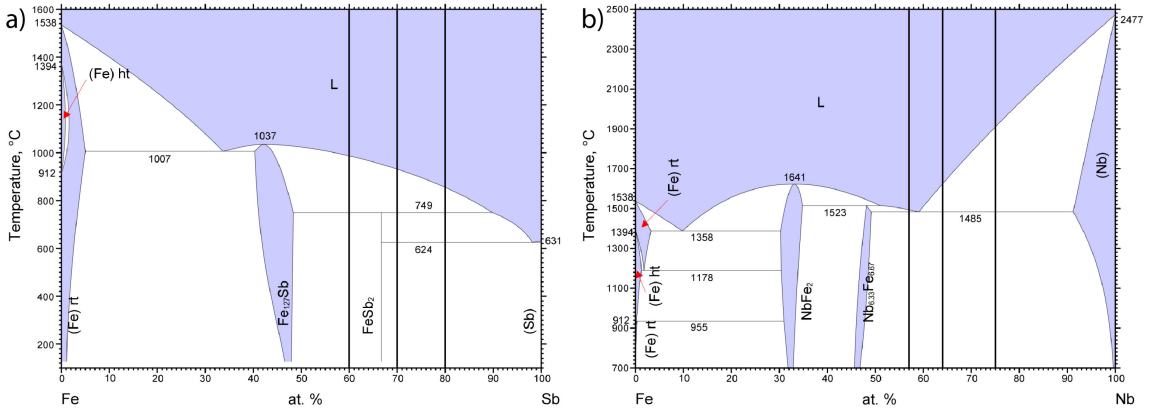


Figur 5-4: Prøvene Fe_2Nb og $NbSb_2$ etter smelting i lysbuesmelter av jern (bulk) og niob (spon), og antimon (bulk) og niob (spon). Fe_2Nb er 7 mm i diameter.

5.1.3 Via prøver fra binære systemer Fe–Sb og Fe–Nb

Våre tidligere forsøk viste at det er vanskelig å smelte sammen niob og antimon. Derfor bør en sammensmelting direkte av de to grunnstoffene unngås. En mulighet er da å lage binære forbindelser av jern–niob og jern–antimon. For å få støkiometrisk sammensetning NbFeSb må disse forbindelsene være på formen $Fe_{1-x}Nb$ og Fe_xSb. I de binære fasediagrammene ligger disse områdene under 50 at.% jern. Det finnes ingen énfaser med passende sammensetning i disse binære systemene. Dette kan kanskje være til fordel, siden prøver som består av flere faser kan være enklere å knuse til mindre biter enn prøver som kun består av én fase.

Basert på disse begrensningene ble det valgt tre par av binære prøver i kombinasjoner med liquidustemperaturer som var nærmest hverandre og samtidig lavest mulig. Disse tre prøvene ble kalt 40-60, 30-70 og 20-80 og ble laget ved først å lage prøver fra de binære systemene Fe–Sb og Fe–Nb og så smelte dem sammen i bestemte mengder for å få støkiometrisk NbFeSb. De binære sammensetningene er vist i Tabell 5-1 og Figur 5-5 (representert med streker). Blandingsforhold av de binære prøvene er gitt i Tabell 5-2.



Figur 5-5: De binære sammensetningene laget for syntese av prøvene 40-60, 30-70 og 20-80, tegnet på fasediagrammene for Fe–Sb a) og Fe–Nb b). Fasediagrammene er kopiert fra ASM International.

Prøvenavn	Binær 1 (Fe–Sb)	Liquidustemperatur	Binær 2 (Fe–Nb)	Liquidustemperatur
40-60	$Fe_{0,4}Sb_{0,6}$	980 °C	$Fe_{0,25}Nb_{0,75}$	1950 °C
30-70	$Fe_{0,3}Sb_{0,7}$	920 °C	$Fe_{0,36}Nb_{0,64}$	1650 °C
20-80	$Fe_{0,2}Sb_{0,8}$	850 °C	$Fe_{0,43}Nb_{0,57}$	1500 °C

Tabell 5-1: Tre prøver, med prøvenavn 40-60, 30-70 og 20-80, skulle smeltes sammen av to binære prøver, oppgitt som binær 1 og 2 i tabellen, som hadde følgende liquidustemperaturer i henhold til de binære fasediagrammene.

Prøvenavn	Reaksjonslikning				
40-60	0,56 $Fe_{0,4}Sb_{0,6}$	+	0,44 $Fe_{0,25}Nb_{0,75}$	→	$Nb_{0,33}Fe_{0,33}Sb_{0,33}$
30-70	0,48 $Fe_{0,3}Sb_{0,7}$	+	0,52 $Fe_{0,36}Nb_{0,64}$	→	$Nb_{0,33}Fe_{0,33}Sb_{0,33}$
20-80	0,42 $Fe_{0,2}Sb_{0,8}$	+	0,58 $Fe_{0,43}Nb_{0,57}$	→	$Nb_{0,33}Fe_{0,33}Sb_{0,33}$

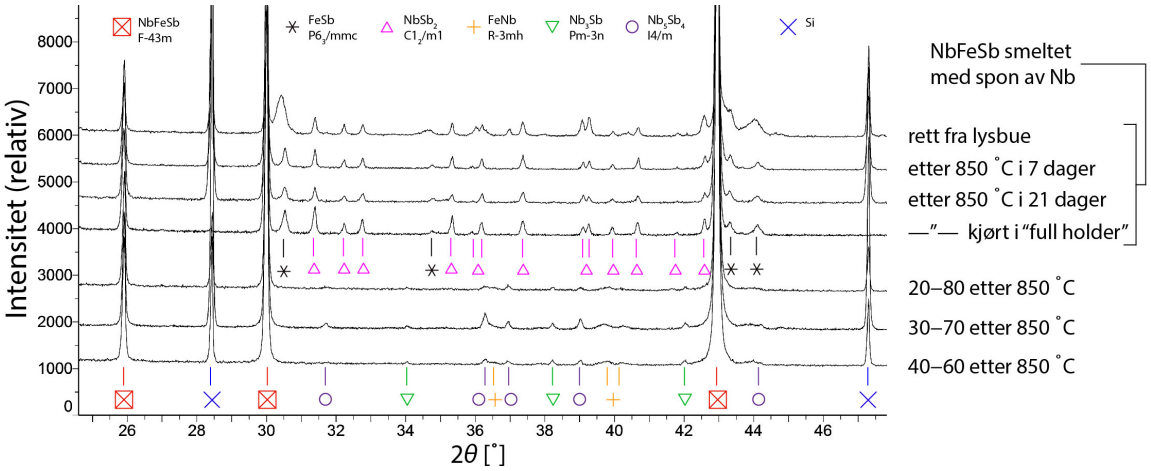
Tabell 5-2: Tre prøver, med prøvenavn 40-60, 30-70 og 20-80, ble laget ved å blande sammen gitte mengder av de følgende binære sammensetningene for å få totalsammensetningen $Nb_{0,333}Fe_{0,333}Sb_{0,333}$.

Det var problemfritt å smelte de binære jern–niob-prøvene, men de binære jern–antimon-prøvene måtte knuses fire ganger, etter at de har blitt smeltet fem ganger før hver knusing. Deretter ble det laget tre prøver med prøvenavn 40-60, 30-70 og 20-80, som er listet opp i Tabell 5-2, ved å knuse, blande sammen og smelte disse binære prøvene fire ganger. Prøven 30-70 ble i tillegg delt i tre mindre deler og hver av de delene ble smeltet mellom 5 og 10 ganger, deretter ble disse delene knust, blandet og sammensmeltet til den resulterende prøven 30-70. Totalt ble hver av de tre resulterende prøvene smeltet minst 20 ganger og prøve 30-70 minst 30 ganger. Grafisk fremstilling av denne prosessen er vist i Figur 11-4 i appendiks.

Snittene av de resulterende prøvene er vist i Figur 5-1 d)–f). Ved nøyere inspeksjon etter knusing ble det funnet små duktile biter i alle disse tre prøvene. Disse klumpene var niob og niob-rike faser som er vanskelige å knuse. Tydeligvis var selv ikke 30 smeltinger av prøven 30-70 nok til å få prøven til å bli homogen.

5.2 Diffraksjon

Prøven med sammensetning NbFeSb som ble laget fra fint spon ble knust og varmebehandlet ved 850 °C tre ganger á 7 dager. Denne prøven hadde duktile klumper på millimeterskala som var rike på niob. Disse klumpene ble puttet inn i ampullen sammen med de finknuste pulveret av resten av prøven. De resulterende pulveret ble analysert med XRD før og etter varmebehandling uten de duktile klumpene. Prøven som ble varmebehandlet totalt i 21 dager ble også kjørt i ”full holder” hvor prøveholderen ble fylt med 2 millimeter prøve og flatet ut på overflaten. Prøven ble holdt på plass av spennet plastfolie som gir en refleks ved omtrent 21° 2θ. På den måten er det mulig å få en mer tilfeldig orientering av krystallene og samtidig finne ut om prøven på glassplate i praksis er tykk nok for å være en ”uendelig tykk” prøve. Prøvene 40-60, 30-70 og 20-80 ble også knust til pulver og varmebehandlet ved 850 °C i en uke sammen med de små duktile klumpene som ble plukket ut fra prøven ved knusing. Utsnitt av de resulterende diffraktogrammene og posisjoner til refleksene til de observerte fasene er gitt i Figur 5-6.



Figur 5-6: Utsnitt av diffraktogrammer fra prøver med sammensetning NbFeSb som ble preparert med lysbuesmelting på forskjellige måter og varmebehandlet ved ulike tider.

Figuren over viser blant annet at det er noe NbFeSb i prøvene etter lysbuesmelting. Etter varmebehandling ved 850 °C blir det mindre av fasen FeSb og mer av NbFeSb. For at dette skal skje trenger prøvene niob som antageligvis kommer fra de uknuste duktile klumpene som er i kontakt med pulveret av FeSb under varmebehandling. Det er ikke

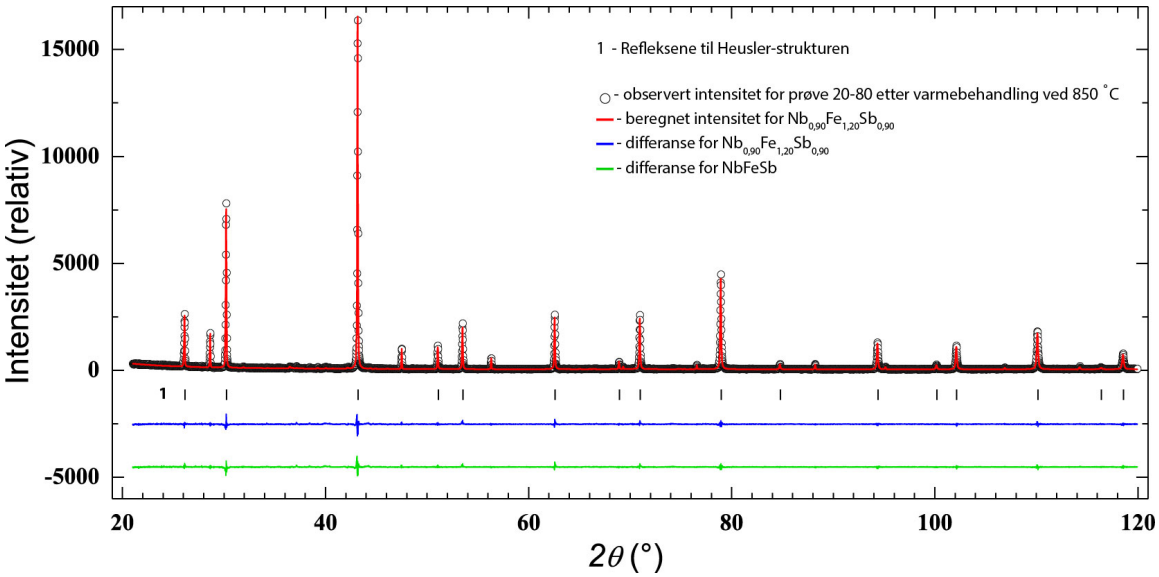
observert noe forskjell mellom XRD-kjøringene på flatplate og ”full holder”. Pulveret som analyseres på flatplate kan betegnes som uendelig tykt. Prøvene 40-60, 30-70 og 20-80 inneholder litt andre binære faser etter varmebehandling enn de prøvene som ble smeltet direkte fra grunnstoffene.

Rietveld-metoden ble brukt for bestemmelse av fasemengdene, akselengder og undersøkelse av substitusjoner i fasen NbFeSb av typen (Nb, Fe)(Fe)(Sb, Fe) som var rapportert av Lomnitska (2008). XRD-data fra den knusbare delen av prøven ble analysert med Rietveld-forfining.

Det ble funnet ut at prøvene 20-80, 30-70 og 40-60 (vist i Tabell 5-4, Tabell 5-5 og Tabell 5-6) etter varmebehandling består av 90-95 wt.% halv-Heusler NbFeSb med a = 5,9500(2) og resten er binære faser FeNb, Nb_3Sb og Nb_5Sb_4. Prøvene som ble lysbuesmeltet direkte fra grunnstoffene (gitt i Tabell 5-3) etter varmebehandling består også av 85-90 wt.% halv-Heusler NbFeSb med a = 5,9500(2), men her er det binære faser FeSb og $NbSb_2$.

Undersøkelse av substitusjon av Fe på Nb- og Sb-posisjonene viste ikke entydige svar. Tilpasningene blir generelt bedre med substitusjoner enn for støkiometrisk sammensetninger NbFeSb, men denne forskjellen er svært liten og er ikke observerbar ved visuell inspeksjon av plottene i noen av prøvene. Figur 5-7 viser en slik eksempel. Usikkerhetene blir også relativt store og en vesentlig forandring i sammensetning (f. eks. prøve 20-80 sammenliknet med prøve 30-70) fører ikke til noe endring i akselengde. Allikevel drives alle tilpasningene mot en ikke støkiometrisk sammensetning.

Diffraktogram og Rietveld-tilpasning av NbFeSb i prøven som ble mekanisk legert er vist i Figur 5-8. Den tilpassede strukturen har a = 5,959(1). Denne verdien er ikke langt unna de andre verdiene Overaskende bra resultat med tanke på at omtrent 70% av prøven gikk tapt i prosessen. Krystalittstørrelsen er beregnet til omtrent 15 nm.



Figur 5-7: Ritveld-tilpasning av den antatte sammensetningen NbFeSb og den forfinede sammensetningen $Nb_{0,90}Fe_{1,20}Sb_{0,90}$. Differanseplottene viser at det ikke er en observerbar forskjell mellom disse strukturene ved XRD.

Smeltet fra grunnstoffene, varmebehandlet i 7 dager ved 850 °C				
	Okkupasjon			U_{iso}
	Nb	Fe	Sb	
4a	0,82(3)	0,18(3)	-	0,0006(6)
4b	-	-0,04(4)	1,04(4)	0,0059(5)
4c	-	1	-	0,0074(8)

a = 5,9500(2) Å, resulterende formelenhet: $\mathbf{Nb_{0,82}Fe_{1,14}Sb_{1,04}}$, 87(1) wt.% av prøven
R_{wp} med substitusjoner = 9,68 %, R_{wp} uten substitusjoner = 9,86 %

Tabell 5-3: Okkupasjoner og U_{iso}-verdier ved forfining av sammensetningen til fasen NbFeSb med introduserte substitusjoner. R_{wp} er gitt for både tilpasninger med substitusjoner og uten.

Prøve 20-80, varmebehandlet i 7 dager ved 850 °C				
	Okkupasjon			U_{iso}
	Nb	Fe	Sb	
4a	0,90(1)	0,10(1)	-	0,0028(7)
4b	-	0,10(2)	0,90(2)	-0,0015(5)
4c	-	1	-	0,0066(8)

a = 5,9501(2) Å, resulterende formelenhet: $\mathbf{Nb_{0,90}Fe_{1,20}Sb_{0,90}}$, 94(1) wt.% av prøven
R_{wp} med substitusjoner = 10,12 %, R_{wp} uten substitusjoner = 10,17 %

Tabell 5-4: Okkupasjoner og U_{iso}-verdier ved forfining av sammensetningen til fasen NbFeSb med introduserte substitusjoner. R_{wp} er gitt for både tilpasninger med substitusjoner og uten.

Prøve 30-70, varmebehandlet i 7 dager ved 850 °C				
	Okkupasjon			U_{iso}
	Nb	Fe	Sb	
4a	0,97(1)	0,03(1)	-	0,0013(4)
4b	-	0,09(1)	0,91(1)	0,0017(3)
4c	-	1	-	0,0044(5)

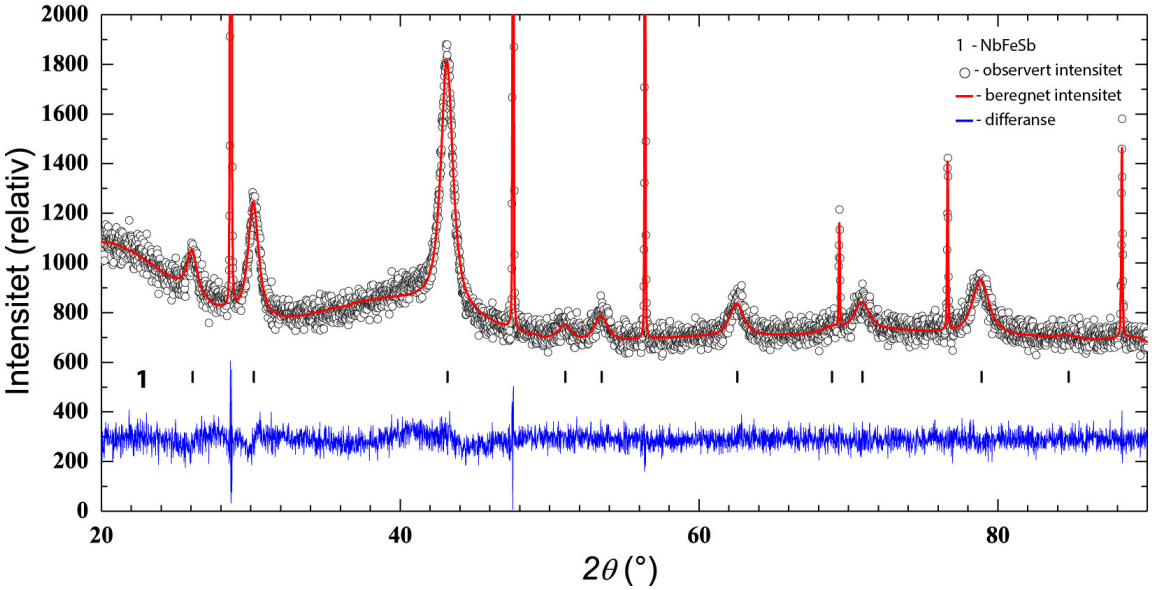
a = 5,9500(2) Å, resulterende formelenhet: $\mathbf{Nb_{0,97}Fe_{1,12}Sb_{0,91}}$, 91(1) wt.% av prøven
R_{wp} med substitusjoner = 3,44 %, R_{wp} uten substitusjoner = 3,45 %

Tabell 5-5: Okkupasjoner og U_{iso}-verdier ved forfining av sammensetningen til fasen NbFeSb med introduserte substitusjoner. R_{wp} er gitt for både tilpasninger med substitusjoner og uten.

Prøve 40-60, varmebehandlet i 7 dager ved 850 °C				
	Okkupasjon			U_{iso}
	Nb	Fe	Sb	
4a	0,96(1)	0,04(1)	-	0,0050(8)
4b	-	0,08(2)	0,92(2)	0,0028(8)
4c	-	1	-	0,0066(9)

a = 5,9499(2) Å, resulterende formelenhet: $\mathbf{Nb_{0,96}Fe_{1,12}Sb_{0,92}}$, 95(1) wt.% av prøven
R_{wp} med substitusjoner = 10,28 %, R_{wp} uten substitusjoner = 10,30 %

Tabell 5-6: Okkupasjoner og U_{iso}-verdier ved forfining av sammensetningen til fasen NbFeSb med introduserte substitusjoner. R_{wp} er gitt for både tilpasninger med substitusjoner og uten.



Figur 5-8: NbFeSb preparert ved mekanisk legering. Støkiometrisk mengde 1:1:1 av grunnstoffene i pulverform ble kulemøllet i stålbeger i 150 timer.

6. Resultater fra Ti–Co–Sn-systemet

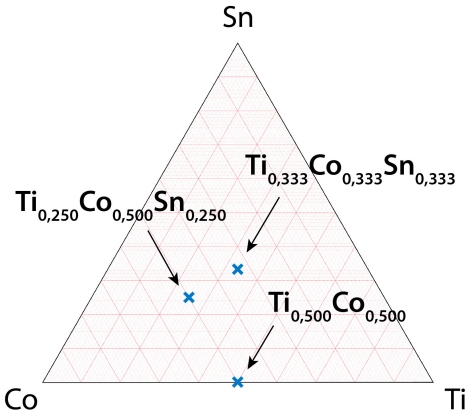
Et av målene med denne masteroppgaven var å lage halv-Heusler-fasen TiCoSn, men etter flere mislykkete forsøk ble fokuset endret til andre problemstillinger i Ti–Co–Sn-systemet som dukket opp underveis. Blant annet ble det oppdaget at det er en fast oppløselighet som strekker seg i to retninger fra full-Heusleren $TiCo_2Sn$, mot lavere Co-innhold til en sammensetning ca. $TiCo_{1,5}Sn$ og mot en sammensetning hvor Sn er substituert med Ti helt til den binære fasen TiCo. Disse løselighetsområdene deler samme type atomarrangement og kan beskrives med romgruppen til halv-Heuslere, dog er $TiCo_2Sn$ og TiCo ofte beskrevet med andre kubiske romgrupper med høyere symmetri.

Jeg har valgt å bruke formelenhet-notasjonen på faser (f.eks. $TiCo_2Sn$) og normert notasjon for prøvesammensetninger (f.eks. $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$).

Dette kapittelet begynner med informasjon om syntesen av disse prøvene. Deretter kommer resultatene og observasjonene fra prøver med sammensetning $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$. Først før varmebehandling. Her brukes det SEM, XRD og foreslås modeller for beskrivelse av den observerte Heusler-sammensetningen. Videre presenteres resultater fra XRD, SXRD og PN etter varmebehandling ved 700 °C og andre varmebehandlingstemperaturer. Deretter kommer en delkapittel med observasjoner fra SEM, XRD og ND fra prøver med sammensetning $Ti_{0,286}Co_{0,428}Sn_{0,286}$ og fra prøver med sammensetning $Ti_{0,250}Co_{0,500}Sn_{0,250}$. Delkapittelet etter det tar for seg en større serie prøver med sammensetningene mellom $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$ og $Ti_{0,250}Co_{0,500}Sn_{0,250}$. Her ble det observert et løselighetsområde $TiCo_{2-x}Sn$ for $x < 0,5$. Videre kommer observasjoner fra prøven med sammensetning $Ti_{0,400}Co_{0,400}Sn_{0,200}$ som fører til oppdagelsen av løselighetsområdet $Ti_{2-x}Co_2Sn_x$ for $x < 1,0$. På slutten av dette kapittelet blir det presentert andre ting som ble gjort på dette systemet.

6.1 Syntese

Flere prøver ble laget ved sammensmelting av grunnstoffer Ti, Co og Sn. Prøvene var primært i området mellom sammensetningene $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$, $Ti_{0,250}Co_{0,500}Sn_{0,250}$ og $Ti_{0,500}Co_{0,500}$, som utgjør en trekant i fasediagrammet Ti–Co–Sn (Figur 6-1).



Figur 6-1: Posisjonen til de utvalgte sammensetningene i fasediagrammet.

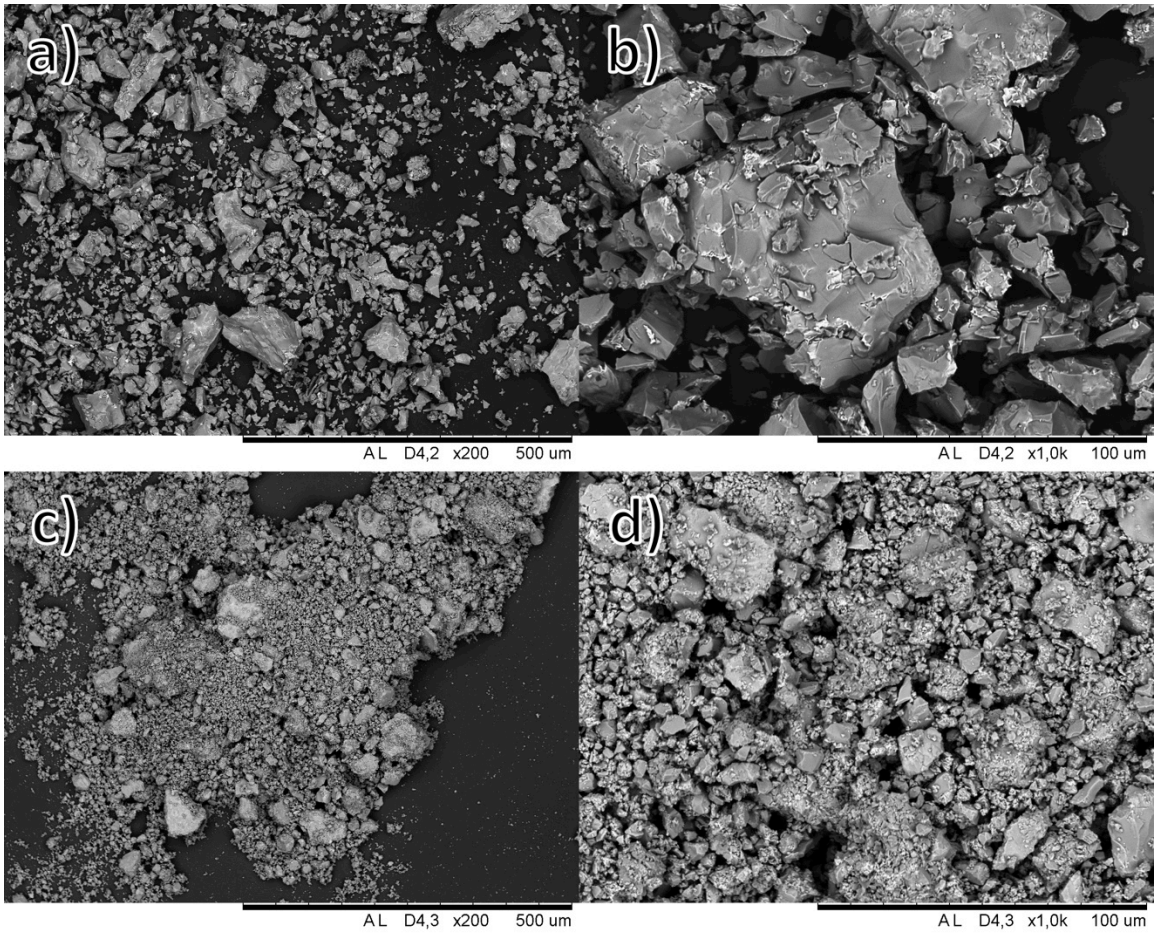
Det ble laget masterlegeringer med omtrent 15 ulike sammensetninger innenfor denne trekanten. Prøvene ble så knust til pulver og det resulterende pulveret ble brukt til å lage pulverprøver med omtrent 50 forskjellige sammensetninger. De resulterende pulverprøvene ble så varmebehandlet ved utvalgte temperaturer via omtrent 200 varmebehandlinger i kvartsglassampuller.

Å lage alle disse 50 sammensetningene i lysbuesmelter ville være både tidskrevende og unødig sløsing av grunnstoffer. Videre analyse krevde stort sett ikke mer enn 100 milligram per prøve, mens de prøvene som lages med lysbuesmelter bør være minst ett gram. Det er også sikrere å jobbe med utgangssammensetninger som man vet er representative enn å analysere nye sammensetninger fra smeltede prøver og være usikker om prøven som kommer ut har ønsket sammensetning. I tillegg vil en ofte utforske flere synteseveier for de ulike sammensetningene for å finne ut om disse sammensetningene havner i metastabile situasjoner. Dessuten endres likevekt relativt sakte i bulk prøver i dette systemet. Dermed er det enklere å jobbe med pulver som ved tempring oppnår likevekt kun på noen dager. Av disse grunnene har prøvene blitt varmebehandlet som pulver og ikke som bulk.

Syntese av prøver innen Ti–Co–Sn-systemet hadde sine utfordringer. Et av problemene var at omtrent halvparten av prøvene sprakk under smelteprosessen. Dette fører til at kun

0,1–0,5 wt.% av prøven tapes når en prøve sprekker, så dette er ikke en stor feilkilde med tanke på bevaring av utgangssammensetning.

De lysbuesmeltede prøvene ble knust på to måter, de første prøvene ble typisk knust for hånd i agatmorter mens senere prøver ble kulemøllet. Kulemølling fikk ned størrelse på de største kornene fra omtrent 100 µm til 10–50 µm. Finfraksjonen av partiklene har også gått ned fra omtrent 10 µm til under 1 µm (Figur 6-2).



Figur 6-2: SEM-bilder tatt med tilbakespredte elektron av pulver med sammensetning $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$ knust etter lysbuesmelting, a) og b) håndknust i morter, c) og d) etter kulemølling i 6 minutter.

Syntese krevde mer stoff en det var mulig å få fra en lysbuesmeltet prøve. Det ble for eksempel lysbuesmeltet seks prøver med sammensetning $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$. Prøver som hadde samme sammensetning ble kontrollert mot hverandre for å se om de oppførte seg likt og at det ikke oppstod en bom på sammensetning i en eller flere av dem. Kontrollen ble utført ved å sammenlikne XRD-data av prøver før og etter varmebehandling. Noen av prøvene ble også kuttet i et vertikalt snitt midt på eller lått i stykker, hvor da en bit av prøven ble bevart for analyse med SEM og lysmikroskopi. Det var forsøkt å plukke ut representative biter. Resten av disse prøvene ble knust til pulver for videre syntese.

Pulver fra de lysbuesmeltede prøvene ble blandet til ønskede sammensetninger og forseglet i kvartsglassampuller av passende diameter under vakuum for varmebehandling. Typisk varmebehandlingstid er mellom 5 og 10 dager, avhengig av temperatur og knusemåte. Noen prøver ble varmebehandlet flere ganger i forsøk på å oppnå bedre og raskere likevekt; disse prøvene ble da tatt ut av ovnen, bråkjølt, knust på nytt og lagt tilbake i ovnen. Alle prøvene ble bråkjølt i vann etter varmebehandling, hvis ikke noe annet er spesifisert i prøvebeskrivelsen.

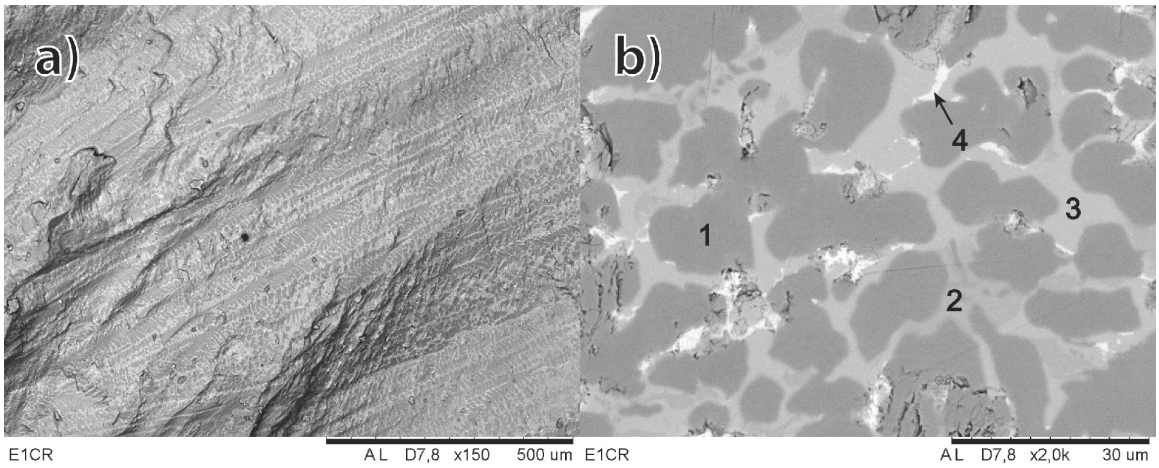
Det har også blitt gjort et forsøk på å lage halv-Heusleren TiCoSn ved mekanisk legering av elementære pulvere ved kulemølling i 150 timer og et forsøk ved varmebehandling av elementære pulvere i kvatsglassampuller. Disse forsøkene blir presentert i slutten av dette kapittelet.

6.2 Prøvene med sammensetning $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$

Gjennom oppgaven har det blitt lysbuesmeltet totalt seks prøver med sammensetning $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$. Fem av disse var vellykkede og ble brukt i videre synteser. Noen av disse prøvene ble knust for hånd, mens andre ble kulemøllet. Pulverprøvene ble så varmebehandlet ved temperaturer mellom 500 og 1000 °C og karakterisert med XRD, SXRD, ND, lysmikroskopi og SEM.

6.2.1 Før varmebehandling

Knapper med sammensetning $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$ slik de kommer ut fra lysbuesmelteren ikke er énfase. Figur 6-3 viser SEM-bilder av et fritt brudd langs de flere millimeter lange dendrittene (a) og et polert område av prøven på tvers av dendrittene (b). Vi ser fire gråtoner, fra hvit til svart, med tilbakespredte elektroner i SEM. Hver av disse gråtonene tilsvarer en fase. EDS-analyse fra disse fire fasene er oppsummert i Tabell 6-1.



Figur 6-3: En $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$-prøve fra lysbuesmelter. Bilder er tatt med tilbakespredte elektroner i SEM. Fritt brudd langs dendrittene i a) og polert område på tvers av dendrittene i b).

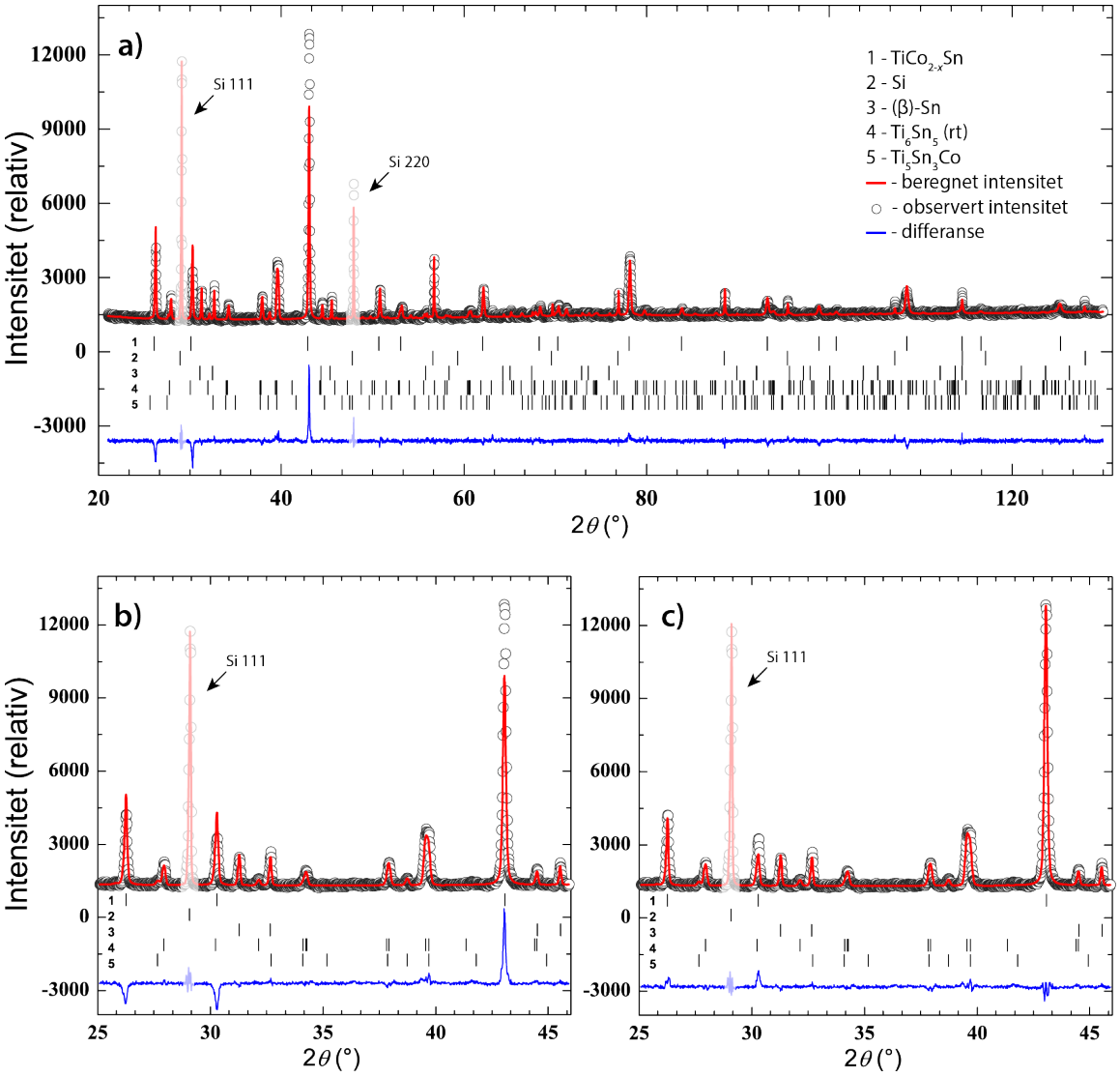
	Fase 1	Fase2	Fase 3	Fase 4
Ti K	29,7(0,5)	56,4(1,0)	54,9(0,9)	31,0(0,4)
Co K	43,9(0,9)	7,7(0,2)	3,6(0,1)	2,5(0,1)
Sn L	26,3(1,1)	35,9(1,7)	41,5(1,7)	66,4(2,1)

Tabell 6-1: Resultater fra EDS på en prøve med sammensetning $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$. Fasene er nummerert etter Figur 6-3b og sammensetningen er oppgitt i at.% med feilestimat i parentes fra programvaren.

Prøver med sammensetning $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$ ble knust for hånd i agatmorter og analysert med XRD. En rekke sterke topper stammer fra en fase med Heusler-struktur. I tillegg ble tre faser identifisert i diffraktogrammet: β-Sn med romgruppe $I4_1/amd$ (No. 141), $Ti_5Sn_3Co_{1-x}$ med romgruppe $P6_3/mcm$ (No. 193) og romtemperaturvarianten (rt) av Ti_6Sn_5 med romgruppe Immm (No. 71). Ved hjelp av Rietveld-forfining på diffraktogrammet ble det funnet ut at den observerte Heusler-fasen har a = 6,0217(1) Å, men intensitetene stemmer dårlig med intensiteter til den antatte halv-Heusleren TiCoSn. Visuell inspeksjon av differanseplottet illustrer problemet ganske tydelig (se Figur 6-4 a og b), selv om den oppnådde R_{wp}-verdien på 4,55 % er en relativt lav R-verdi. Videre ble full-Heusler-strukturen $TiCo_2Sn$ testet i stedet (Figur 6-4 c). Dette ga en bedre tilpasning, både visuelt og med lavere R_{wp}-faktor på 3,40 %, men tilpasningen bommer fortsatt litt på intensitetene til de to første refleksene ved 26° og 30° 2θ.

Tilpasset struktur	Okkupasjon på posisjonene			Formel	R_{wp} (%)
	8c	4a	4b		
Halv-Hesuler	-	1	0	TiCoSn	4,55
Full-Heusler	1	-	-	$TiCo_2Sn$	3,40

Tabell 6-2: Resultater av Rietveld-tilpasning med halv-Heusler TiCoSn og full-Heusler $TiCo_2Sn$ for beskrivelse av den observerte Heusler-fasen. Tilpasning av XRD-data fra prøve $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$ knust for hånd i agatmorter.



Figur 6-4: Rietveld-forfining av XRD-data fra håndknust pulver $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$. Forsøket er kjørt med Si som intern standard; de sterkeste Si-toppene er indisert og har svakere farger for fremvisningens skyld. Forfining av diffraktogrammet i område 20–130° 2θ (a) viser tilpasning av fase TiCoSn med struktur for halv-Heusler, samt tilpasning av Si som intern standard, og fasene β-Sn, Ti_6Sn_5 (rt) og Ti_5Sn_3Co som er tilstede i prøven. Forstørret område 25–46° 2θ viser resultater etter tilpasning av TiCoSn (b) og $TiCo_2Sn$ (c).

Ut i fra EDS-analyse, oppsummert i Tabell 6-1, ser vi en stor mengde av en fase med sammensetning omtrent $Ti_{0,30}Co_{0,44}Sn_{0,26}$. Dette er Heusler-fasen som vi ser i diffraktogrammet, men sammensetningen er verken støkiometrisk halv- eller full-Heusler. Det er naturlig å anta at fasen som vi observerer er en fase med sammensetning mellom TiCoSn og $TiCo_2Sn$. De to enkleste måtene å beskrive en slik sammensetning for

faser med Heusler-symmetri er å anta at enten den tomme Wyckoff-posisjonen 4d i halv-Heusler kan delvis fylles med Co-atomer, eller at full-Heusler mister en liten del Co-atomer. Videre er det undersøkt ulike strukturmodeller basert på disse to mulighetene.

6.2.2 Modell for $TiCo_{2-x}Sn$ ($x < 1$)

Det har i flere arbeid blitt rapportert at TiCoSn har en enhetscelle på omtrent 6,00 Å (6,003 Å; 5,997(3) Å; 5,997(3) Å; 5,997(5) Å) (Skolozdra, 1990; Pierre, 1993; Pierre, 1994; Kouacou, 1995), med ulike foreslåtte mekanismer som forklarer hvorfor løseligheten i TiCoSn–$TiCo_2Sn$-serien ikke øker hele veien. Samtidig har kontroversiell informasjon blitt rapportert av T. Nobata et al. i en XAFS-studie (Nobata, 1999) og i en nøytrondiffraksjonsstudie (Nobata, 2002). Der ble det rapportert at den observerte Heusler-fasen i disse prøvene har sammensetning $TiCo_{1,50}Sn$ med a = 5,9968(1) Å, og ikke den tidligere antatte sammensetningen TiCoSn. Nobata et al. har også rapportert at prøver med sammensetning TiCoSn består av flere faser og ikke én Heusler-fase.

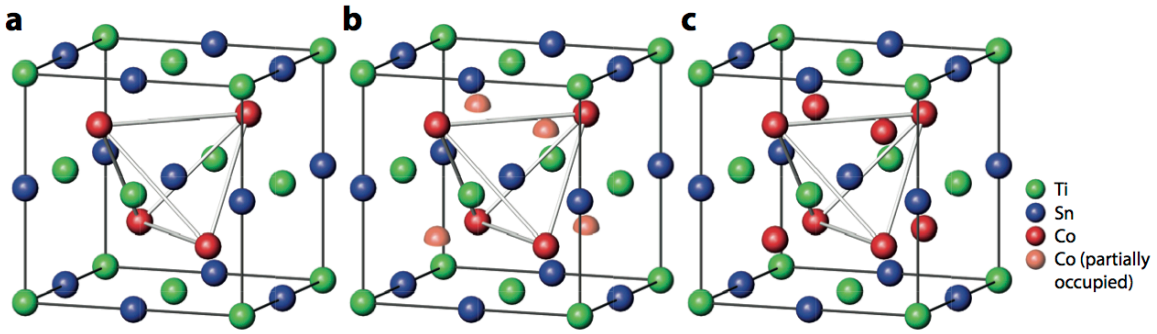
For full-Heusleren $TiCo_2Sn$ har det blitt rapportert akselengder omprent a = 6,07 Å i en rekke publikasjoner (6,067 Å; 6,067 Å; 6,072 Å; 6,0718(3)) (Skolozdra, 1990; Pierre, 1993; Nobata, 1999; Kandpal, 2007).

Strukturen som vi tidligere har observert i dette arbeidet har en enhetscelle på 6,0217(1) Å. Denne observerte akselengden er mellom de rapporterte akselengdene for sammensetningene for TiCoSn (eller $TiCo_{1,50}Sn$) og $TiCo_2Sn$, men samtidig er denne verdien så pass langt unna dem at den ikke kan sies å være en av disse to rapporterte fasene, men heller en annen fase som har liknende struktur, men annen sammensetning. Arbeidet til T. Nobata et al. må heller ikke glemmes, hvor de har konkludert med at fast oppløselighet kun strekker seg mellom fasesammensetningene $TiCo_{1,5}Sn$ på 5,9968(1) Å (Nobata, 2002) og $TiCo_2Sn$ på 6,072 Å (Nobata, 1999).

To følgende modeller som beskriver strukturen $TiCo_{2-x}Sn$ ($x < 1$) ved hjelp av Heusler-symmetri ble laget:

- **FH-modell**: full-Heusler symmetri (romgruppe $Fm\bar{3}m$, No. 225), der alle Co-atomene er fordelt tilfeldig på Wyckoff-posisjonen 8c. Denne posisjonen har plass til opptil 8 atomer per enhetscelle.
- **HH-modell**: halv-Heusler symmetri (romgruppe $F\bar{4}3m$, No. 216), der Co-atomene har preferanse for en av de to uavhengige Wyckoff-posisjonene 4c og 4d. Hver av disse to posisjonene kan ha opptil 4 Co-atomer per enhetscelle.

I begge modeller antas det at Ti okkuperer Wyckoff-posisjonen 4a og Sn 4b, med fire atomer på hver av posisjonene.



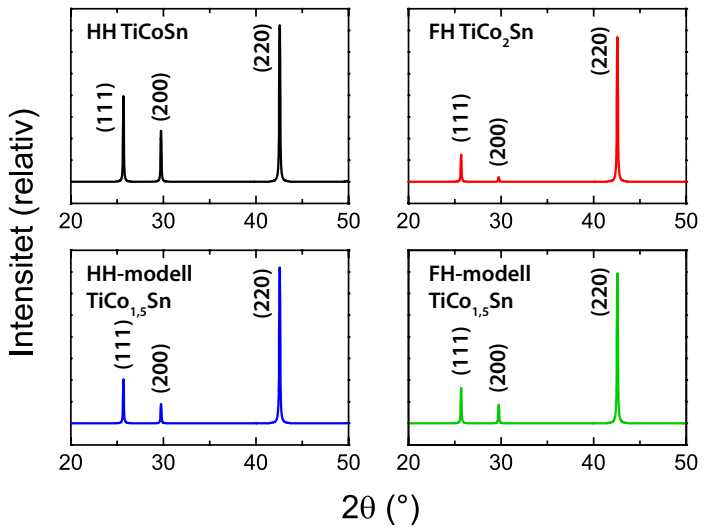
Figur 6-5: Enhetsceller for a) halv-Heusler, b) foreslått HH-modell med halvfylt posisjon 4d og c) full-Heusler. Enhetscella til FH-modell ser ut som full-Heusler, men med lavere fyllingsgrad av Co.

FH-modellen beskriver en full-Heusler struktur med sentersymmetri hvor atomer på Wyckoff-posisjonen 8c tas ut tilfeldig, noe som gir fasesammensetningen $TiCo_{2-x}Sn$ for $x < 1$. Denne modellen sier for eksempel at fasen $TiCo_{1,5}Sn$ i gjennomsnitt vil inneholde seks Co-atomer per enhetscelle som er tilfeldig fordelt på de åtte tilgjengelige posisjonene.

HH-modellen tilnærmer seg fra halv-Heusler strukturen og gir en mulighet for å ha mer ordning i strukturen enn FH-modellen. Det er nå to Wyckoff-posisjoner, 4c og 4d, som er uavhengige av hverandre. Disse posisjonene kan fylles likt og da får man FH-modellen, men disse posisjonen kan også fylles ulikt. Denne modellen gir en mulighet for den ene posisjonen å bli fullstendig besatt mens den andre posisjonen får en variabel fyllingsgrad.

På denne måten kan denne modellen beskrive fasesammensetningen $TiCo_{2-x}Sn$ for $x < 1$ ved variasjon i okkupasjonen på enten 4c eller 4d mens den andre låses til 1 (altså okkupasjon 1 med multiplisitet 4 på posisjonen 4c gir 4 atomer per enhetscelle), men i utgangspunktet er disse to posisjonene helt uavhengige av hverandre og ingen av dem behøver ikke å være fullbesatt.

Simulering av røntgendiffraktogrammer med programmet PowderCell (Figur 6-6) viser at begge modellene gir reflekser fra samme plan, men i intensitetene til de to først refleksene 111 og 200 forandrer seg vesentlig mellom de ulike modellene. Blant annet er disse to refleksene mye sterkere for halv-Heusler TiCoSn enn for full-Heusler $TiCo_2Sn$. Tilpasning av en Heusler-struktur med sammensetning $TiCo_{1,5}Sn$ ved hjelp av de to modellene som har blitt foreslått viser svært liten forskjell for de tre første refleksene.



Figur 6-6: Diffraksjonsmønster av halv-Heusler (HH) TiCoSn, full-Heusler (FH) $TiCo_2Sn$, HH- og FH-modeller av $TiCo_{1,5}Sn$ simulert med PowderCell. Intensitetene er normert etter 220-refleksen, samme gitterkonstant ble brukt i simuleringen.

6.2.3 Testing av modellene på $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$ før varmebehandling

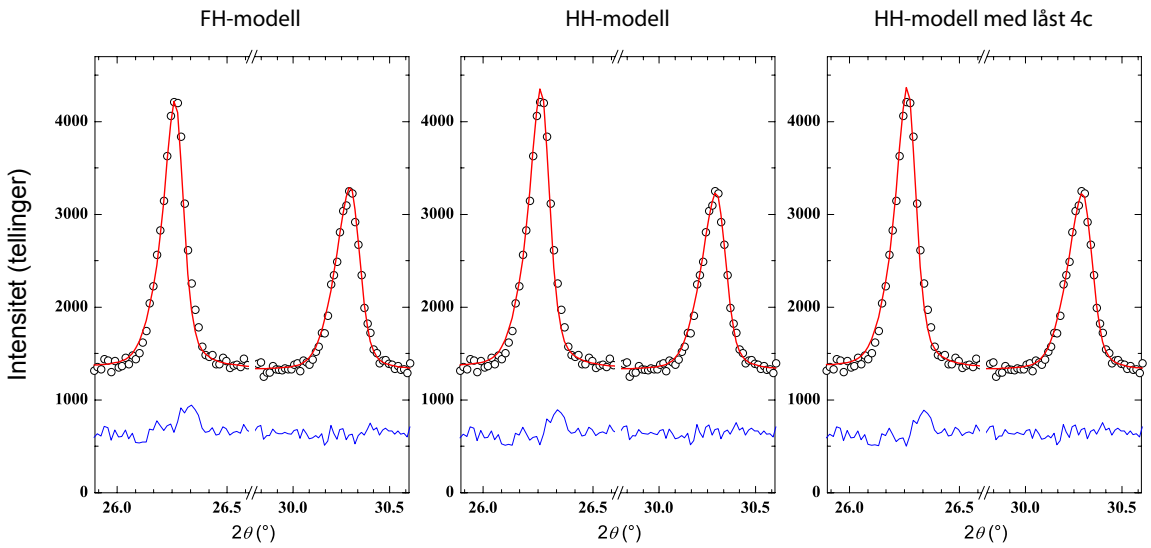
De to foreslåtte modellene har blitt testet ved Rietveld-forfining av XRD-data fra en lysbuesmeltet prøve $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$, som har blitt knust i agatmorter. Resultater av forfiningene, ved bruk av tre forskjellige modeller for beskrivelse av den observerte Heusler-fasen, er listet i Tabell 6-3. Begge foreslåtte modeller gir en fase med sammensetning omtrent $TiCo_{1,6}Sn$, hvor både FH-modellen og HH-modellen gir R_{wp} på 3,18 %. Forskjellen mellom disse to modellene er ikke synlig verken på plott eller i R_{wp}, men sammenliknet med de to tidligere strukturene som har blitt testet, halv-Heusler-struktur TiCoSn (R_{wp} på 4,55 %) og full-Heusler-struktur $TiCo_2Sn$ (R_{wp} på 3,40 %), gir våre to modeller en bedre tilpasning.

Modell	Okkupasjon på posisjonene			Formel	R_{wp}
	8c	4c	4d		
FH-modell	0,79(1)	-	-	$TiCo_{1,58}Sn$	3,18 %
HH-modell	-	0,99(1)	0,61(1)	$TiCo_{1,60}Sn$	3,18 %
HH-modell med låst 4c	-	1	0,61(1)	$TiCo_{1,61}Sn$	3,18 %

Tabell 6-3: Resultater av Rietveld-tilpasning med modeller for beskrivelse av Heusler-fasen, FH-modellen, HH-modellen og HH-modellen med låst okkupasjon på Wyckoff-posisjonen 4c. Data fra XRD på prøve $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$ knust for hånd.

Tilpasning med FH-modellen konvergerer mot besettelsesgraden av Co-atomer på posisjonen 8c på 79(1) %. Tilpasning med HH-modellen konvergerer mot okkupasjon på 1 på den ene posisjonen av 4c og 4d og okkupasjon på 0,6 på den andre av de to posisjonene. Dette betyr at tilpasningen er på sitt beste innenfor modellen når okkupasjon på de to 4-tallige posisjonene konvergerer mot 1 og 0,6. Denne konvergensen er et godt argument for HH-modellen fremfor FH-modellen. Okkupasjonen kunne ha konvergert mot 0,8 på 4c og 4d, men det skjedde ikke.

Det er også brukt en forenkling i HH-modellen, hvor den ene av de to Wyckoff-posisjonene med Co, låses til 1 mens den andre tillattes å variere fritt. Denne forenklingen vil være nødvendig i noen av senere resultater, dermed vil den være med videre for sammenlikning.



Figur 6-7: Refleksene 111 og 200 tilpasset med Rietveld-forfining av XRD-data for en prøve med sammensetning $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$. Her er det testet 3 modeller for beskrivelse av den observerte Heusler-fasen med beregnet sammensetning $TiCo_{1,6}Sn$: FH-modell, HH-modell og HH-modell med Wyckoff-posisjonen 4c låst til 1.

Figur 6-7 viser refleksene 111 og 200 etter forfining med FH- og HH-modellen, samt en forfining med okkupasjon på posisjonen 4c låst til 1,0. Det er disse refleksene som viser mest forandring i intensitet ved endringer i modellen. Som vi ser fra figuren er det lite forskjell i disse dataene mellom de testede modellene.

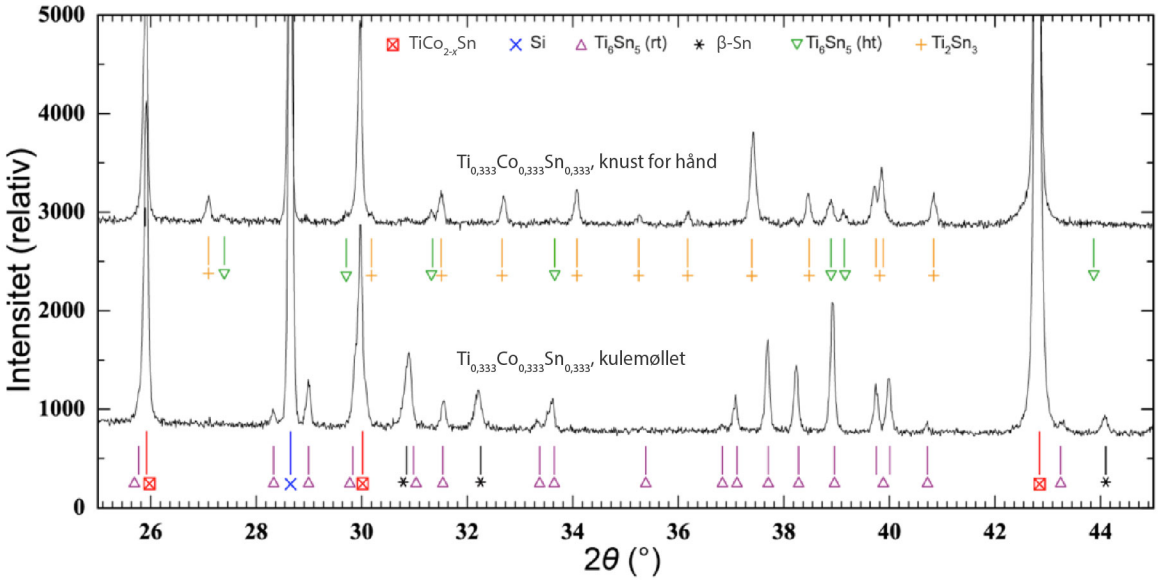
Refleksene fra Heusler-fasen i disse diffraktogrammene er relativt brede. 620-refleksen ved 108° 2θ har FWHM på 0,355° mens en Si-refleks like ved har FWHM på 0,099°. Det ser ut som at refleksene ikke kommer fra en veldefinert fase men heller fra en fase som har en variasjon i sammensetning og akselengde. Dette er kanskje ikke så rart siden dette er en prøve som har blitt hurtig avkjølt fra smelte.

6.2.4 Etter varmebehandling ved 700 °C

Videre er prøvene knust på to forskjellige måter og varmebehandlet. De prøvene som ble knust for hånd i morter ble analysert med SXRD og XRD mens de prøvene som ble kulemøllet ble analysert med ND og XRD.

6.2.4.1 Kulemøllet sammenliknet med håndknust

Prøvene med sammensetning $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$ består av forskjellige faser etter varmebehandling ved 700 °C, avhengig om prøven ble knust i amorter eller kulemøllet. Et utsnitt av diffraktogrammene i det relevante 2θ-området er vist i Figur 6-8. Begge knusemåtene etter varmebehandling ved 700 °C resulterer i en dominerende mengde av en fase med Heusler-struktur som har sammensetning omtrent $TiCo_{1,5}Sn$ sammen noe andre faser, men disse andre fasene er forskjellige mellom de to knusemåtene. I prøver som ble knust for hånd er fasene Ti_2Sn_3 og Ti_6Sn_5 (ht) tilstede mens i prøver som ble kullemøllet er β-Sn og Ti_6Sn_5 (rt) tilstede. Dette er en trend som observeres etter hver varmebehandling.



Figur 6-8: Utsnitt av røntgendiffraktogramer. To $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$ prøver etter varmebehandling ved 700 °C, den ene knust i morter og den andre kulemøllet. Fasene som vises er: rødt (firkant) Heusler-fasen $TiCo_{1,5}Sn$, blått (kryss) Si som internstandard, lilla (trekant) Ti_6Sn_5 (rt), svart (stjerne) β-Sn, grønt (opp-ned trekant) Ti_6Sn_5 (ht), gult (kors) Ti_2Sn_3.

6.2.4.2 SXRD- og XRD-data fra håndknust pulver

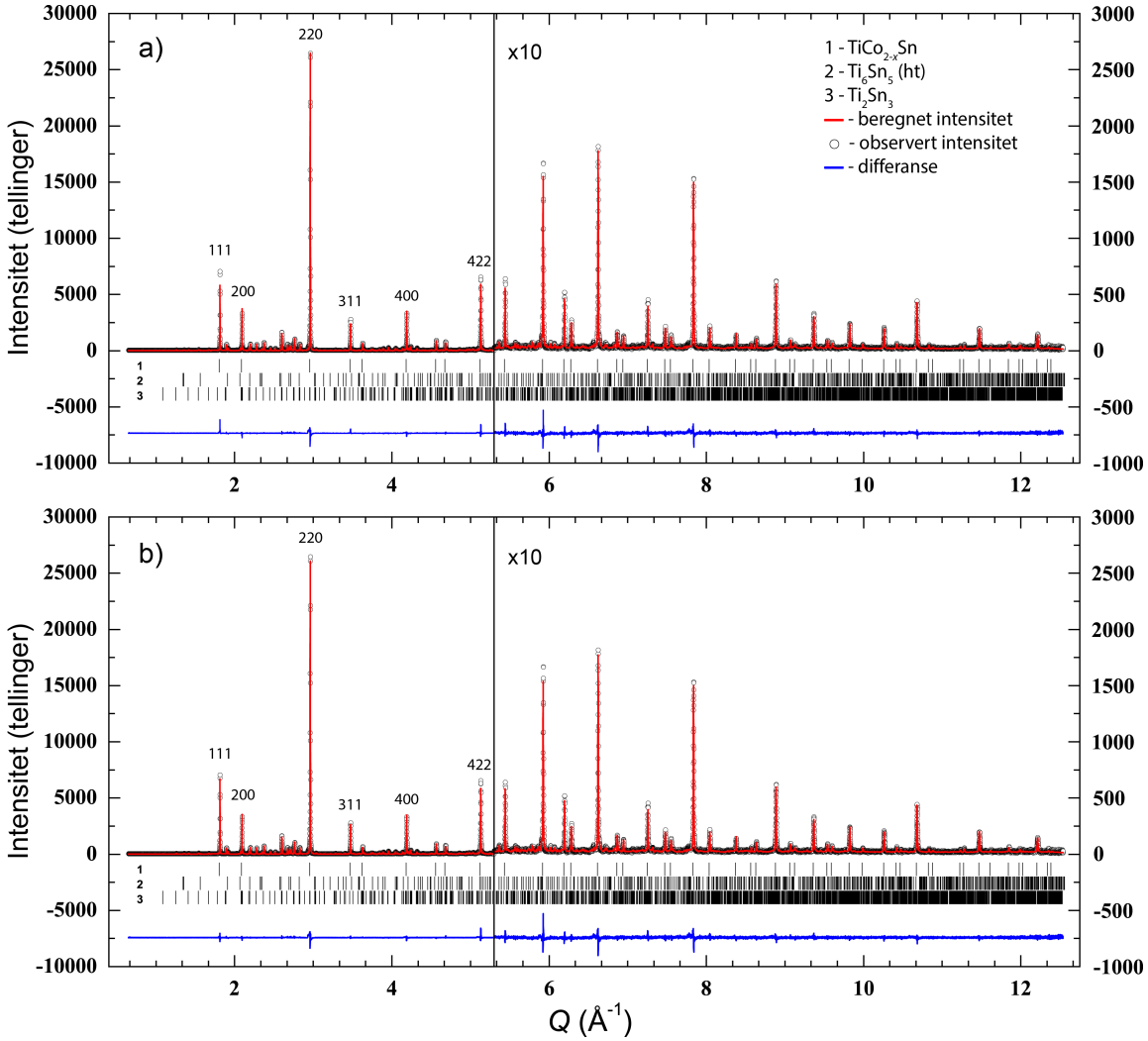
6.2.4.2.1 SXRD

En av de håndknuste prøvene ble også analysert med synkrotron røntgendiffraksjon (SXRD) i tillegg til laboratorie-XRD. Denne prøven ble varmebehandlet ved 700 °C tre ganger per 7 dager. Resultatene ble analysert med Rietveld-forfining og de tre tidligere foreslåtte modeller for beskrivelse av den observerte Heusler-fasen ble testet.

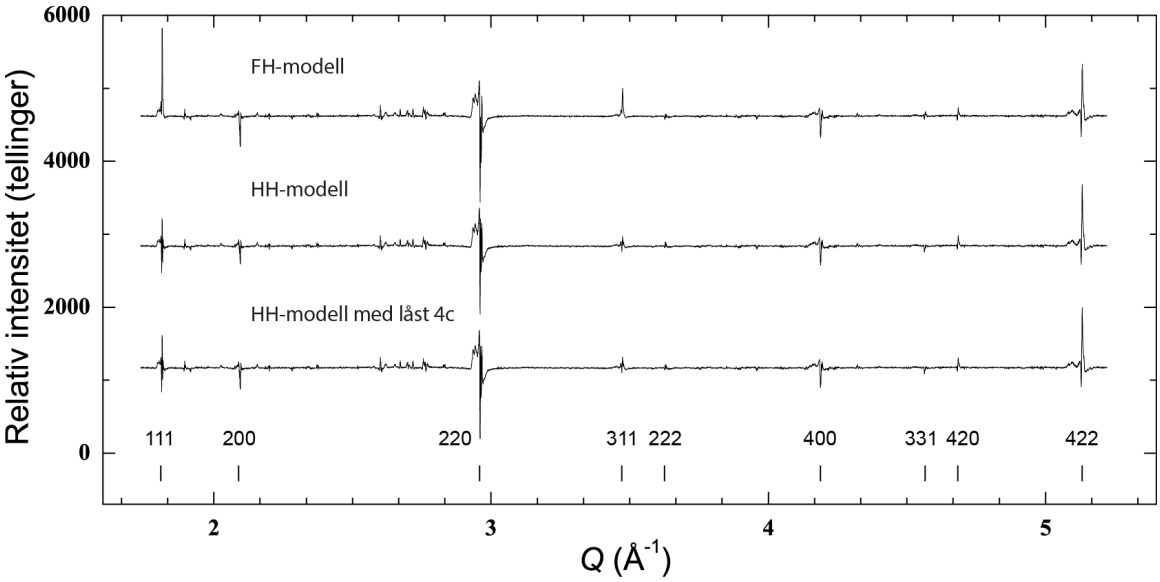
Resultatene fra Rietveld-forfiningene av SXRD-data er oppsummert i Tabell 6-4 og plottene for FH- og HH-modellene er vist i Figur 6-9. Figur 6-10 viser utsnitt av differanseplottene for de tre testede modellene. Formelenheten til den tilpassete Heusler-fasen blir omtrent $TiCo_{1,55}Sn$ og forandrer seg ikke vesentlig mellom de tre modellene, men R_{wp} for HH-modellen på 16,83 % er noe lavere enn R_{wp} for FH-modellen på 17,11 %. På differanseplottet ser vi at HH-modellen gir en vesentlig bedre tilpasning til refleksene 111, 200 og 311 enn FH-modellen. Forskjellen i tilpasningen mellom HH-modellen med og uten låst 4c er ikke signifikant (R_{wp} = 16,84 % for låst 4c og R_{wp} = 16,83 % for ulåst 4c).

Modell	Okkupasjon på posisjon			Formel til Heusler	Mengde i %			R_{wp} i %
	8c	4c	4d		Heusler	Ti_2Sn_3	Ti_6Sn_5	
FH-modell	0,77(2)	-	-	$TiCo_{1,54}Sn$	79,1(1)	16,5(1)	4,4(1)	17,11
HH-modell	-	1,02(1)	0,54(1)	$TiCo_{1,56}Sn$	78,7(1)	16,8(1)	4,5(1)	16,83
HH-modell med låst 4c	-	1	0,55(1)	$TiCo_{1,55}Sn$	78,7(1)	16,8(1)	4,5(1)	16,84

Tabell 6-4: Resultater av Rietveld-tilpasning testet for de tre foreslåtte modellene. Data fra SXRD på prøve $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$ knust for hånd og varmebehandlet ved 700 °C.



Figur 6-9: Rietveld-forfining av SXRD-data fra $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$ knust i agatmorter og varmebehandlet ved 700 °C. To modeller er brukt til å beskrive strukturen til Heusler-fasen, a) FH-modellen og b) HH-modellen. $Q = 2\pi/d$.



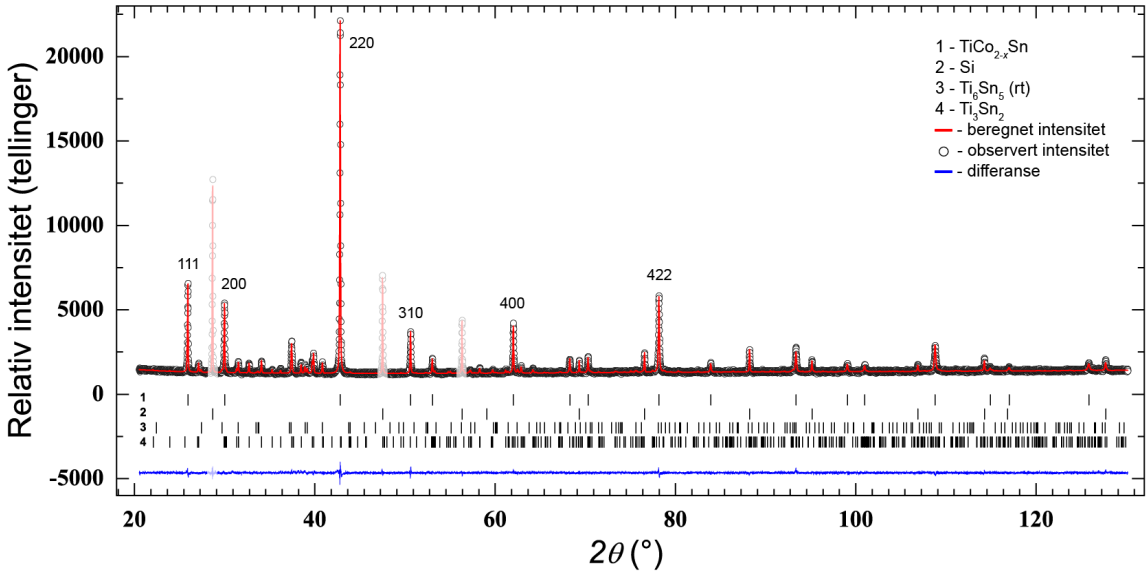
Figur 6-10: Utsnitt av differanseplottene fra Rietveld-forfining av SXRD-data fra $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$ knust i agatmorter og varmebehandlet ved 700 °C. Tre modeller er brukt til å beskrive strukturen til Heusler-fasen, refleksene er indiserte.

6.2.4.2.2 XRD

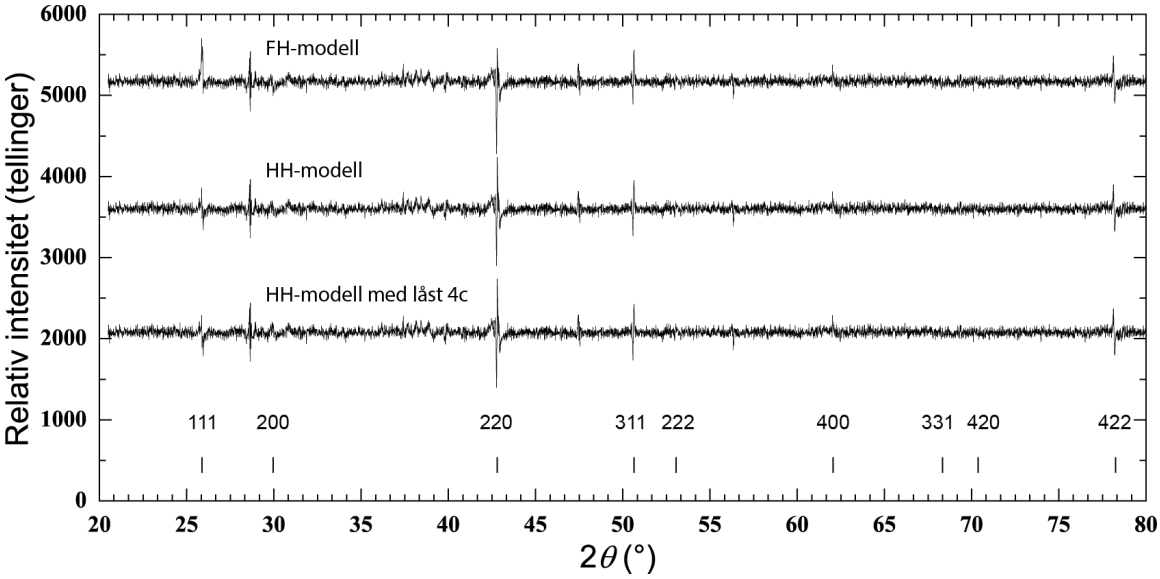
Forfining av XRD-data for den samme prøven viser igjen (Figur 6-11) at HH-modellen med gir en litt bedre tilpasning til den observerte Heusler-fasen enn FH-modellen (R_{wp} = 2,99 % mot R_{wp} = 3,02 %), men forskjellen er ikke stor som vi kan se fra Tabell 6-5 og differanseplottet i Figur 6-12. Okkupasjonene av kobolt på posisjonene 4c og 4d konvergerer mot 1 og 0,5 når de tillates å forfines fritt. Dette støtter igjen HH-modellen fremfor FH-modellen. Det er ikke noe signifikant forskjell mellom HH-modellene med låst og ulåst 4c.

	Okkupasjon på posisjon			Formel	Mengde i wt.%			R_{wp} i %
	8c	4c	4d	til Heusler	Heusler	Ti_2Sn_3	Ti_6Sn_5	
FH-modell	0,73(2)	-	-	$TiCo_{1,46}Sn$	75,7(1)	20,2(1)	4,1(1)	3,02
HH-modell	-	0,97(1)	0,52(1)	$TiCo_{1,49}Sn$	75,3(1)	20,6(1)	4,1(1)	2,99
HH-modell med låst 4c	-	1	0,50(1)	$TiCo_{1,50}Sn$	75,1(1)	20,8(1)	4,1(1)	2,99

Tabell 6-5: Resultater av Rietveld-tilpasning testet for de tre foreslåtte modellene. Data fra XRD på prøve $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$ knust for hånd og varmebehandlet ved 700 °C.



Figur 6-11: Rietveld-forfining av XRD-data fra $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$ knust i agatmorter og varmebehandlet ved 700 °C. HH-modellen er brukt til å beskrive strukturen til Heusler-fasen og de sterkeste refleksene er indiserte. De sterkeste Si-refleksene har svakere farge for fremvisningens skyld.



Figur 6-12: Utsnitt av differanseplottene fra Rietveld-forfining av XRD-data fra $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$ knust i agatmorter og varmebehandlet ved 700 °C. Tre modeller er brukt til å beskrive strukturen til Heusler-fasen, refleksene er indiserte.

6.2.4.2.3 Skuldrene

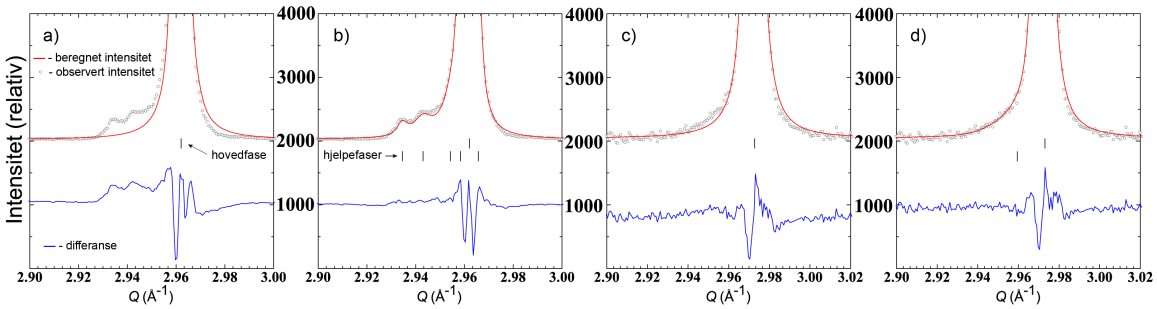
XRD og SXRD data fra håndknust pulver inneholder tydelige skuldre på lavvinkelsiden til Heusler-refleksene. Disse skuldrene lager en synlig asymmetri i de observerte refleksene, og dermed forskyves gravitasjonssenteret til toppene mot lavere vinkel. For å finne ut hvor godt denne forskyvningen fanges opp av tilpasningen ble det lagt til hjelpefaser, det vil si Heusler-faser med litt større akselengder, for å simulere skulderen. For SXRD måtte det legges til fem hjelpefaser, fire av dem ved lavvinkelsiden av hovedfasen og en ved høyvinkelsiden. For XRD var tilpasningen god nok med allerede en hjelpefase på lavvinkelsiden av hovedfasen (Figur 6-13). Resultatene fra tilpasningene med skuldre er vist for SXRD i Tabell 6-6 og for XRD i Tabell 6-7.

Modell	Okkupasjon på posisjon			Formel til Heusler	Mengde i wt.%				R_{wp} i %
	8c	4c	4d		Heusler	Skulder	Ti_2Sn_3	Ti_6Sn_5	
FH-modell	0,77(2)	-	-	$TiCo_{1,54}Sn$	67,1(1)	12,5(5)	16,2(1)	4,3(1)	14,16
HH-modell	-	1,02(1)	0,54(1)	$TiCo_{1,56}Sn$	66,4(1)	12,7(5)	16,5(1)	4,4(1)	13,89
HH-modell med låst 4c	-	1	0,55(1)	$TiCo_{1,55}Sn$	66,4(1)	12,7(5)	16,5(1)	4,4(1)	13,90

Tabell 6-6: Resultater av Rietveld-tilpasning testet for de tre foreslåtte modellene med hjelpefaser for tilpasning av skulder til Heusler-fasen. Data fra SXRD på prøve $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$ knust for hånd og varmebehandlet ved 700 °C.

Modell	Okkupasjon på posisjon			Formel til Heusler	Mengde i wt.%				R_{wp} i %
	8c	4c	4d		Heusler	Skulder	Ti_2Sn_3	Ti_6Sn_5	
FH-modell	0,74(2)	-	-	$TiCo_{1,46}Sn$	72,5(1)	3,2(1)	20,3(1)	4,1(1)	2,99
HH-modell	-	0,96(1)	0,52(1)	$TiCo_{1,48}Sn$	73,7(1)	1,5(1)	20,7(1)	4,1(1)	2,96
HH-modell med låst 4c	-	1	0,50(1)	$TiCo_{1,50}Sn$	73,2(1)	1,8(1)	20,8(1)	4,1(1)	2,96

Tabell 6-7: Resultater av Rietveld-tilpasning testet for de tre foreslåtte modellene med hjelpefaser for tilpasning av skulder til Heusler-fasen. Data fra SXRD på prøve $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$ knust for hånd og varmebehandlet ved 700 °C.



Figur 6-13: Tilpasning av 220-refleksen med HH-modellen til den observerte Heusler-fasen i en prøve med sammensetning $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$ knust for hånd og varmebehandlet ved 700 °C, a) SXRD uten skulder i tilpasningen, b) SXRD med skulder, c) XRD uten skulder, d) XRD med skulder.

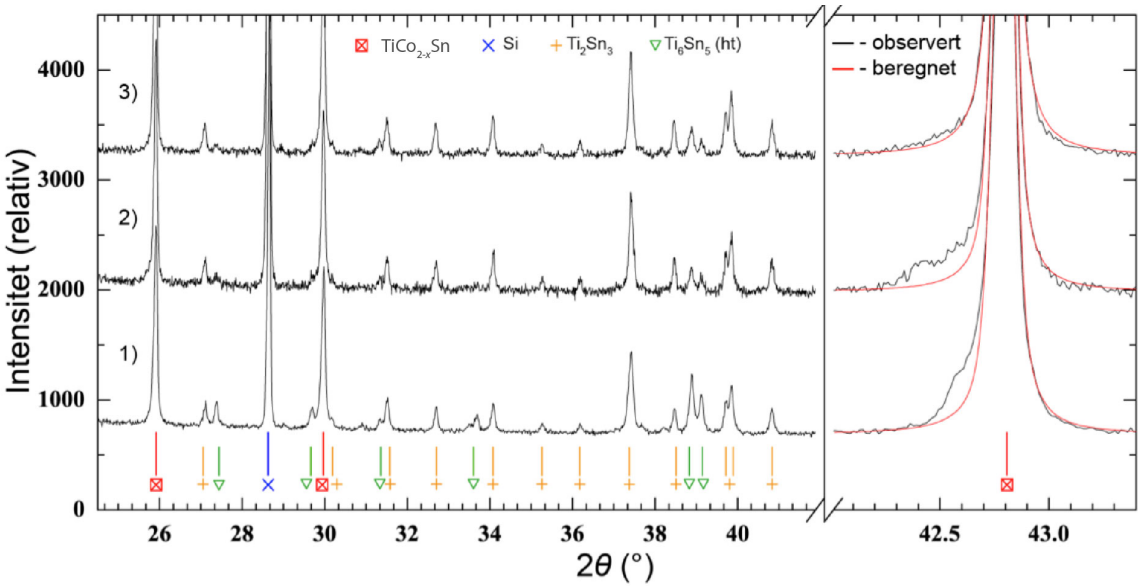
Etter at skuldre er tatt i betraktning for i modellen er det ikke noe betydelig forandring verken i *a*, *x* eller fasemengder, men R_{wp} har gått vesentlig ned for SXRD, endring i gitterkonstanten var nesten innenfor usikkerheten for forrige kjøring som var uten hjelpefaser. Det at R_{wp} for tilpasningen av SXRD-data (fra 16,83 % til 13,89 %) har gått ned betydelig mer enn for tilpasningen av XRD-data (fra 2,99 % til 2,96 %), skyldes mye lavere støynivå og instrumentell forbredning av refleksene ved SXRD. På grunn av dette er det mulig å se finere detaljer i data fra SXRD, mens for XRD vil mye av denne informasjonen drukne i bakgrunnsstøy, asymmetri og instrumentell forbredning. Dette vil generelt gi en større eksperimentell nøyaktighet.

	Skulder	*a* (Å)	*x* i $TiCo_xSn$	Mengde i wt.%			R_{wp} i %
				Heusler	Ti_2Sn_3	Ti_6Sn_5	
SXRD	uten	5,99901(1)	1,54(2)	78,9(1)	16,6(1)	4,5(1)	16,83
	med	5,99890(1)	1,56(2)	79,1(1)	16,5(1)	4,4(1)	13,89
XRD	uten	5,9985(1)	1,50(2)	75,1(1)	20,8(1)	4,1(1)	2,99
	med	5,9984(1)	1,48(2)	75,2(1)	20,7(1)	4,1(1)	2,96

Tabell 6-8: Oppsummering fra Tabell 6-6 og Tabell 6-7. Rietveld-tilpasning til diffraktogrammer, oppnådd med SXRD og XRD, av prøve med sammensetning $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$ knust for hånd og varmebehandlet ved 700 °C.

6.2.4.2.4 Problemer ved håndknusing

Prøvene som ble brukt for analyse med SXRD var varmebehandlet tre ganger ved 700 °C. Flere varmebehandlinger og knusing mellom hver varmebehandling må til for at prøven knust i agatmorter skal bli homogen. Selv etter tre varmebehandlinger og tre ganger så stor varmebehandlingstid som for kulemøllet pulver, er det likevel fortsatt spor av inhomogenitet i prøven, som vi har sett tidligere i dette kapittelet. Inhomogenitet i sammensetningen til Heusler-fasen er synlig i form av en skulder mot lavere 2θ-verdier på refleksene til Heusler-fasen på diffraktogrammene i Figur 6-14.



Figur 6-14: Utsnitt av røntgendiffraktogrammer ved 25-42° 2θ og forstørret område rundt 220-refleksen til $TiCo_{1,5}Sn$ ved 43° 2θ. Prøve $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$ knust i morter og varmebehandlet ved 700 °C 1, 2 og 3 ganger per 7 dager. Fasene som vises er: rødt (firekant) Heusler-fasen $TiCo_{1,5}Sn$, blått (kryss) Si som internstandard, grønt (opp-ned trekant) Ti_6Sn_5 (ht), gult (kors) Ti_2Sn_3.

Tilpasningene av Heusler-fasen uten skuldre, for prøvene etter 1. og 2. varmebehandling, divergerer ved raffinering av akselengde, temperaturfaktorer, og okkupasjon på Co-posisjonene. Disse parametere må justeres manuelt for å få lavere R-faktorer. Dette fører til større usikkerheter i fasemengder, akselengder og okkupasjoner ved tilpasninger uten skuldre. Selv om tilpasningene uten skuldre ikke tar en del av intensiteten med i beregningen av fasemengder, er det lite forskjell mellom mengder av Heusler-fasene med og uten skuldre.

	Sammensetning og akselengde		Mengde i wt.%				R_{wp} i %
	Heusler	Skulder	Heusler	β-Sn	Ti_2Sn_3	Ti_6Sn_5	
Uten varmebehandling	$TiCo_{1,61(2)}Sn$ *a* = 6,0217(1) Å	-	63,7(3)	7,5(2)	4,2(2)	24,6(2)	2,96
			Heusler	Skulder	Ti_2Sn_3	Ti_6Sn_5	
1. varmebehandling	$TiCo_{1,49(2)}Sn$ *a* = 5,9991(1) Å	-	70,3(5)	-	18,4(3)	11,3(2)	6,83
	$TiCo_{1,49(2)}Sn$ *a* = 5,9991(1) Å	$TiCo_{1,65(5)}Sn$ *a* = 6,023(5) Å	60,9(5)	10,4(5)	17,8(1)	10,7(1)	5,65
2. varmebehandling	$TiCo_{1,48(2)}Sn$ *a* = 5,9986(1) Å	-	75,9(5)	-	20,1(4)	4,0(1)	4,63
	$TiCo_{1,48(2)}Sn$ *a* = 5,9986(1) Å	$TiCo_{1,70(5)}Sn$ *a* = 6,015(5) Å	67,9(5)	8,5(5)	19,6(1)	4,0(1)	4,27
3. varmebehandling	$TiCo_{1,50(1)}Sn$ *a* = 5,9985(1) Å	-	75,1(1)	-	20,8(1)	4,1(1)	2,99
	$TiCo_{1,50(1)}Sn$ *a* = 5,9985(1) Å	$TiCo_{1,7(1)}Sn$ *a* = 6,027(1) Å	73,2(1)	1,8(1)	20,8(1)	4,1(1)	2,96

Tabell 6-9: Resultater av Rietveld-tilpasning testet for de tre foreslåtte modellene med og uten hjelpefase for tilpasning av skulder til Heusler-fasen. Data fra XRD på prøve $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$ knust for hånd før og etter varmebehandling ved 700 °C 1, 2 og 3 ganger per 7 dager.

6.2.4.2.5 Forbedring av modellene

Det er også naturlig å forfine okkupasjoner for Ti- og Sn-posisjonene. Fra litteraturen er det kjent at disse Heusler-fasene kan ha en vesentlig grad av substitusjoner mellom elementene. Forfining av ulåste okkupasjoner på 4a eller 4b (Ti- og Sn-posisjonene) fører ikke til en vesentlig forandring på okkupasjonene og gir ikke en bedre tilpasning. Okkupasjon på Ti-posisjonen går under 1, mens okkupasjon på Sn-posisjonen vil gå over 1. Det første kan forklares ved at det kan finnes vakanser på Ti-posisjonen, mens det andre kan ikke forklares siden Sn er den tyngste elementet i strukturen og dermed er de ikke mulig å få mer røntgenspredning fra denne posisjonen (likevel kan dette samsvare med en skaleringsfaktor hvor okkupasjonen på Sn-posisjonen egentlig er 1 men de andre posisjonene skal være større). Forfining av okkupasjonen til flere enn to atomposisjoner samtidig, eller FH-modellen med 8c sammen med enten 4a eller 4b, fører til divergens på okkupasjoner og termiske faktorer mot urealistiske verdier.

Ved alle forfininger på Heusler-fasene i Ti–Co–Sn-systemet er 422-planet underestimert. Derfor ble HH-modellen testet med March-Dollase preferert orientering for 422-planet. Dette ga R_{wp} på 13,85 % med 0,74 preferert orientering, noe som er litt bedre enn R_{wp} på 13,89 % for HH-modellen som er uten preferert orientering. Likevel er ikke dette en signifikant forandring og 422-refleksen er fortsatt vesentlig underestimert i denne tilpasningen.

Modell	Okkupasjon på posisjon				Formel til Heusler	R_{wp} i %
	4a - Ti	4b - Sn	4c - Co	4d - Co		
HH-modell med låst 4c	0,98(1)	1,00	1,00	0,56(1)	$TiCo_{1,46}Sn$	13,91
	1,00	1,04(1)	1,00	0,60(1)	$TiCo_{1,48}Sn$	13,89
	0,98	1,04	0,97(1)	0,63(1)	$TiCo_{1,50}Sn$	13,89

Tabell 6-10: Resultater av Rietveld-tilpasning med forfining av okkupasjoner på Ti- og Sn-posisjonene. Data fra SXRD på prøve $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$ knust for hånd og varmebehandlet ved 700 °C.

6.2.4.2.6 Oppsummering

For å oppsummere dette delkapittelet kan det sies at FH-modellen gir generelt en dårligere tilpasning enn HH-modellen. Samtidig er det i praksis ikke signifikant forskjell i tilpasninger mellom låst og ulåst HH-modell for beskrivelse av den observerte Heusler-fasen. Simuleringen med og uten hjelpefaser gir ikke en nevneverdig forskjell i noen av de forfinede parameterne. Forfining av Co-posisjonene (4c og 4d) for disse håndknuste prøvene varmebehandlet ved 700 °C ved bruk av HH-modellen konvergerer mot 1,0 og 0,5 både med XRD og SXRD. Forfining av okkupasjoner på atomposisjonene til Ti (4a) og Sn (4b), samt preferert orientering for 422-plan, gir ikke en bedre tilpasning.

Heusler-fasen i prøvene $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333,}$ som ble knust for hånd i agatmorter, etter varmebehandling ved 700 °C har skarpere reflekser enn før varmebehandling. FWHM fra XRD-dataene er nå 0,166° for 620-refleksen som ligger ved 109° 2θ. Før varmebehandling var FWHM til denne refleksen på 0,355°. FWHM for en refleks fra Si NIST 640d som ligger like ved er nå 0,097° sammenliknet med 0,099° for kjøringen i prøven før varmebehandling. Refleksene er blitt skarpere som betyr det er en veldefinert og homogen fase.

6.2.4.3 ND- og XRD-data fra kulemøllet pulver

En kulemøllet prøve $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$ ble også analysert med nøytrondiffraksjon (ND) og XRD etter varmebehandling ved 700 °C. Denne gangen er prøven kulemøllet i kontrast mot SXRD-kjøringen hvor prøven ble håndknust. En vesentlig større mengde prøve (omtrent 5 gram) ble brukt for ND-analysen enn det brukes til analyse med XRD hvor det analyseres kun omtrent 25 milligram prøve.

Nøytroner og røntgen har ulike atomære spredningsfaktorer. Dette fører til at refleksene til en fase vil ha forskjellige relative intensiteter i ND og XRD. Når en prøve analyseres med Rietveld-forfining på denne måten er det lurt å samkjøre diffraktogrammer fra disse to teknikkene for bedre presisjon i tilpasningen. Ved samkjøring vil strukturinformasjon for fasene deles mellom diffraktogrammene, så celleparametere, okkupasjoner og temperaturfaktorer forfines samtidig for begge diffraktogrammer, mens alle andre parametere tilpasses uavhengig for hver av diffraktogrammene. Samkjøring av diffraktogrammene fra ND og XRD gir følgende resultater:

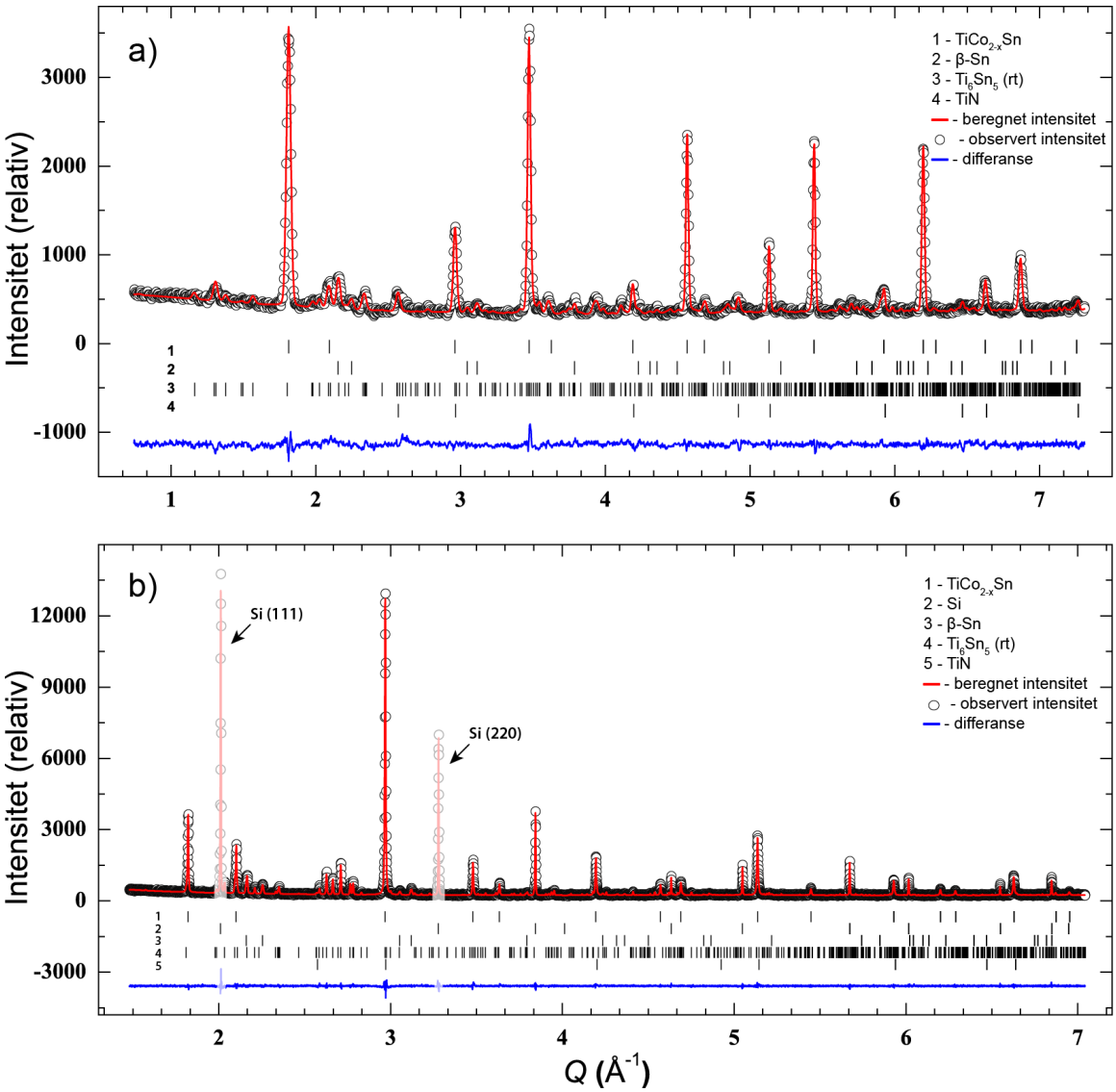
	Okkupasjon på posisjon			Formel	*a* (Å)	R_{wp} (%)
	8c	4c	4d			
FH-modell	0,76(1)	-	-	$TiCo_{1,52}Sn$	5,9994(1)	6,11
HH-modell	-	1,01(1)	0,51(1)	$TiCo_{1,52}Sn$	5,9994(1)	6,05
HH-modell med låst 4c	-	1	0,53(1)	$TiCo_{1,53}Sn$	5,9994(1)	6,05

Tabell 6-11: Resultater fra Rietveld-tilpasning ved samkjøring av ND og XRD data fra prøve $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$ etter kulemølling og varmebehandling ved 700 °C.

Ved samkjørt Rietveldt-analyse av ND- og XRD-data fra prøve $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$, som har vært kulemøllet og varmebehandlet ved 700 °C, ser vi at HH-modellen gir litt bedre tilpasning enn FH-modellen. Sammensetning av Heusler-fasen i kulemøllet og varmebehandlet pulver er forfinet til $TiCo_{1,52}Sn$.

Begge datasettene viser betydelige mengder av Ti_6Sn_5 (rt) (21(1) wt.%) og β-Sn (5(1) wt.%) sammen med den dominerende mengden av Heusler-fasen (71(1) wt.%) med

a = 5,9994(1) Å. I tillegg inneholder ND-dataene to tydelige topper ved Q = 2,58 og 4,95 Å^{-1} (d = 2,43 og 1,27 Å) som ikke kommer fra noen av de identifiserte intermetalliske fasene. XRD-dataene inneholder ingen synlige topper ved disse posisjonene. Det ble antatt to mulige kilder til disse toppene: magnetisk overstruktur som er synlig med ND men ikke med XRD, eller et oksid/nitrid som kan gi mye sterkere spredning av nøytroner enn røntgenstråler. Denne fasen ble modellert som TiN med a = 4,225 Å som omtales mer i delkapittel 6.3.3.



Figur 6-15: Rietveld-tilpasning på ND- (a) og XRD-data (b) fra prøve $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$ som har vært kulemøllet og varmebehandlet ved 700 °C. HH-modellen er brukt for tilpasning av Heusler-fasen. De sterkeste Si-refleksene fra internstandard er indiserte og har svakere farger for fremvisningens skyld. $Q = 2\pi/d$.

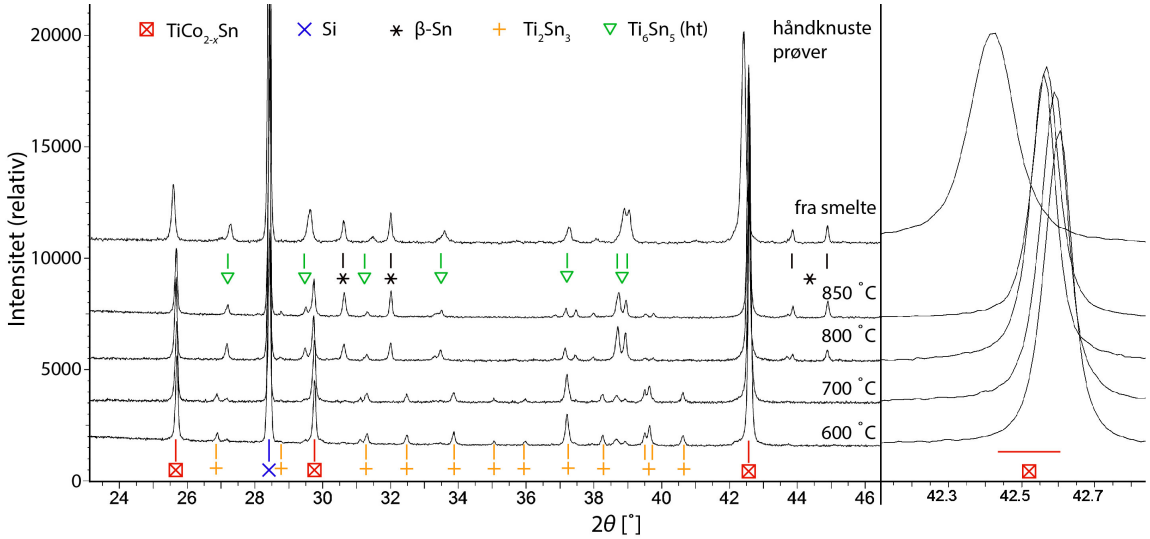
Det ble også testet en magnetisk modell bestående kun av koboltatomer og med dobling av enhetscellen i alle retninger for å beskrive de observerte ekstrarefleksene. Den magnetiske modellen ga ikke en bedre tilpasning og ga opphav til flere reflekser enn de to som ble observert. Magnetisk spredningsfaktor avtar i tillegg veldig kraftig mellom $2\theta = 50–60°$ (Khan & Erickson, 1970; Yamani *et al*., 2010), samtidig som den ene av de sterke, synlige toppene ligger ved 74,5° 2θ, noe som svekker antagelsen om magnetisk overstruktur.

FWHM til 620-refleksen til Heusler-fasen som ligger ved 109° 2θ på XRD-dataene er nå 0,210° for en kulemøllet og varmebehandlet ved 700 °C prøve med sammensetning $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$. FWHM for NIST 640d Si-refleksen som ligger like ved er på 0,108°.

6.2.5 Varmebehandling ved 500–1000 °C

Prøver med sammensetning $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$ ble varmebehandlet ved flere temperaturer enn kun 700 °C. De håndknuste prøvene ble varmebehandlet ved temperaturer mellom 600 og 850 °C, mens de kulemøllede prøvene ble varmebehandlet ved temperaturer mellom 500 og 1000 °C. Varmebehandling ved andre temperaturer enn 700 °C var problematisk.

6.2.5.1 Håndknust prøve varmebehandlet ved 600–850 °C

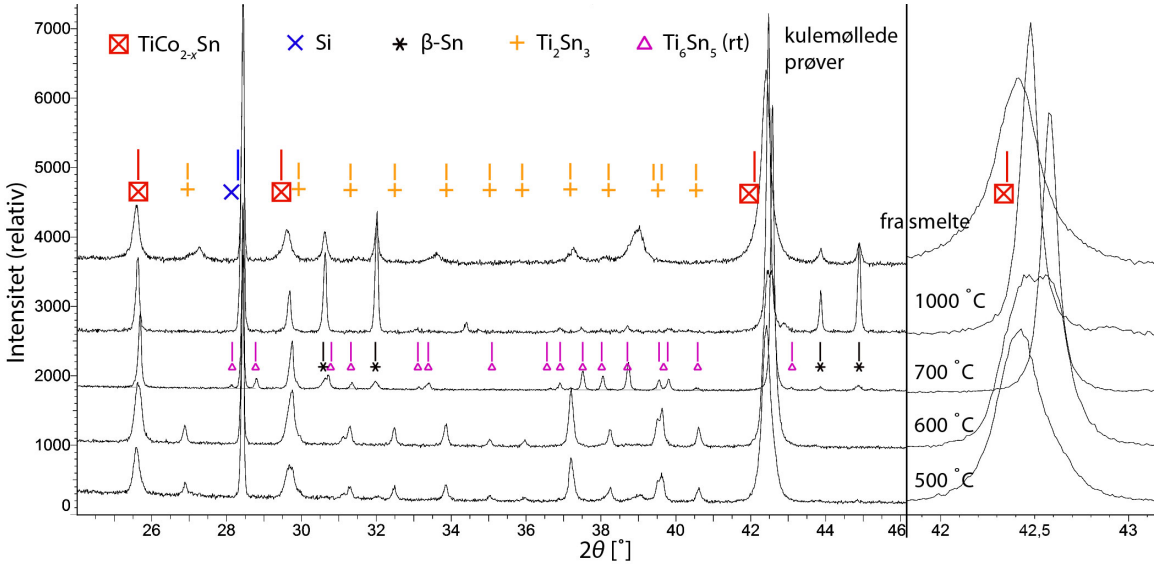


Figur 6-16: Utsnitt av røntgendiffraktogrammer og forstørret område rundt 220-refleksen til $TiCo_{2-x}Sn$ ved 42° 2θ. Prøver $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$ knust for hånd og varmebehandlet ved 600, 700, 800 eller 850 °C. Fasene som vises er: rødt (firkant) Heusler-fase $TiCo_{2-x}Sn$, blått (kryss) Si som internstandard, grønt (opp-ned trekant) Ti_6Sn_5 (ht), gult (kors) Ti_2Sn_3 og svart (stjerne) β-Sn.

Ved bråkjøling fra smeltet tilstand dannes det høytemperaturvarianten av Ti_6Sn_5 og β-Sn, samt en fase med Heusler-struktur med stor akselengde og mye Co i strukturen. Håndknust pulver vil etter varmebehandling ned mot 800 °C også bestå av Ti_6Sn_5 (ht) og β-Sn, men også noe spor av Ti_2Sn_3, samt en fase med Heusler-struktur som får gradvis redusert enhetscelle og mengde Co ved senkning av varmebehandlingstemperaturen. Ved

700 °C og nedover forsvinner mesteparten av Ti_6Sn_5 (ht) og alt av β-Sn, samtidig som det blir mer av Ti_2Sn_3. Prøven ved 600 °C har så vidt nådd likevektstilstand.

6.2.5.2 Kulemøllet prøve varmebehandlet ved 500–1000 °C



Figur 6-17: Utsnitt av røntgendiffraktogrammer og forstørret område rundt 220-refleksen til $TiCo_{2-x}Sn$ ved 42° 2*θ*. Prøver $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$ knust for hånd og varmebehandlet ved 600, 700, 800 eller 850 °C. Fasene som vises er: rødt (firkant) Heusler-fase $TiCo_{2-x}Sn$, blått (kryss) Si som internstandard, lilla (trekant) Ti_6Sn_5 (rt), gult (kors) Ti_2Sn_3 og svart (stjerne) β-Sn.

I prøver bråkjøling fra smeltet ser vi igjen høytemperaturvarianten av Ti_6Sn_5, β-Sn og en fase med Heusler-struktur med stor akselengde og mye Co i strukturen. Kulemøllet pulver etter varmebehandling ved 1000 °C består av β-Sn og en fase med Heusler-struktur som nå har en veldefinert akselengde og struktur med litt mindre Co enn vi ser i prøve bråkjølt fra smelte. Etter varmebehandling ved 700 °C vil en kulemøllet prøve bestå av romtemperaturvarianten av Ti_6Sn_5, en liten mengde β-Sn og en fase med Heusler-struktur som nå har enda lavere enhetscelle og enda mindre Co i strukturen. Etter varmebehandling ved 600 °C og nedover har ikke disse prøvene nådd likevekt i dette forsøket hvor Heusler-strukturen kvitter seg med Co og er på vei mot en mindre enhetscelle. Her ser vi også at Ti_6Sn_5 (rt) omvandles til Ti_6Sn_5 (ht) ved 600 °C, noe som ville vært veldig rart om prøven var i likevekt, men dessverre har jeg ikke resultater fra

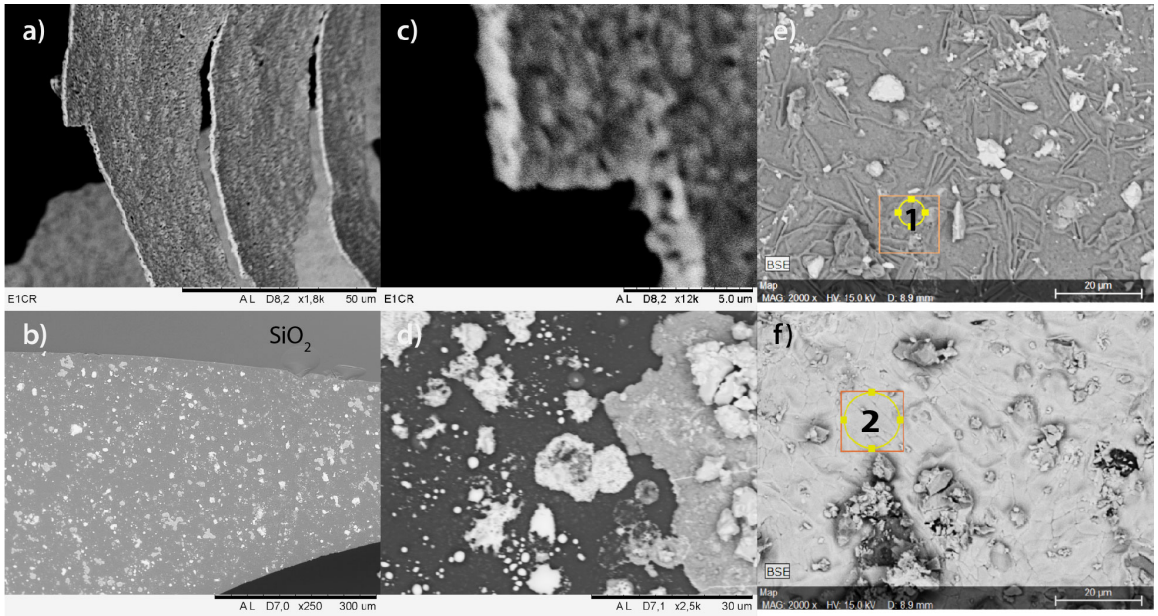
likevektsprøver varmebehandlet ved 600 °C og lavere. Dette skyldes vår manglende ovnkapasitet siden en slik varmebehandling ville kreve antageligvis minst en måned.

6.2.5.3 Utfordringer ved varmebehandling over og under 700 °C

Under 700 °C tar varmebehandlingen for lang tid. De kulemøllede prøvene nådde ikke likevekt ved varmebehandling ved 600 °C selv etter 14 dager, mens ved 500 °C var det enda mindre forandring etter 14 dager. De håndknuste prøvene var også problematiske å varmebehandle ved disse temperaturene. Prøven av 600 °C ble varmebehandlet tre ganger med totalt over 20 dager i ovn, mens prøven av 500 °C måtte også varmebehandles tre ganger med til sammen over 30 dager i ovn.

Ved varmebehandlingstemperaturer over 700 °C begynte prøvene med sammensetning $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$ å avlegge et lag på innsiden av ampullen som så ut til å krype fra pulveret og utover hele ampulleveggen. Dette laget inneholdt store mengder Ti og Sn (fra EDS) hvor det var i kontakt med pulveret, ellers bestod det av Ti og O der det ikke var i kontakt med pulveret. Dette ble observert etter varmebehandlinger ved 800 °C og oppover og var verst i håndknust pulver. Det ble ikke observert noen kobolt-holdige strukturer i disse lagene. Derfor er det mulig å anta at prøvesammensetningen går på avveie når bestemte grunnstoffer i prøven (Ti og Sn) brukes opp til å lage et lag. Prøven blir rett og slett rikere på Co etter en slik varmebehandling.

For å unngå dannelse av dette belegget ble det forsøkt å varmebehandle prøven i en kvartsglassampulle med et sotlag på innsiden. Metoden er beskrevet i delkapittel 3.1.3. Dette hjalp ikke noe særlig og belegget fortsatte å gro selv over sotlaget. Det ble også forsøkt å avgrense vekstoverflaten ved å tette ampullen med silikaull eller sveise en stav av kvartsglass på innsiden av ampullen. Begge disse avgrensningene fungerte til sitt formål, de begrenset overflaten men belegget ble fortsatt dannet.



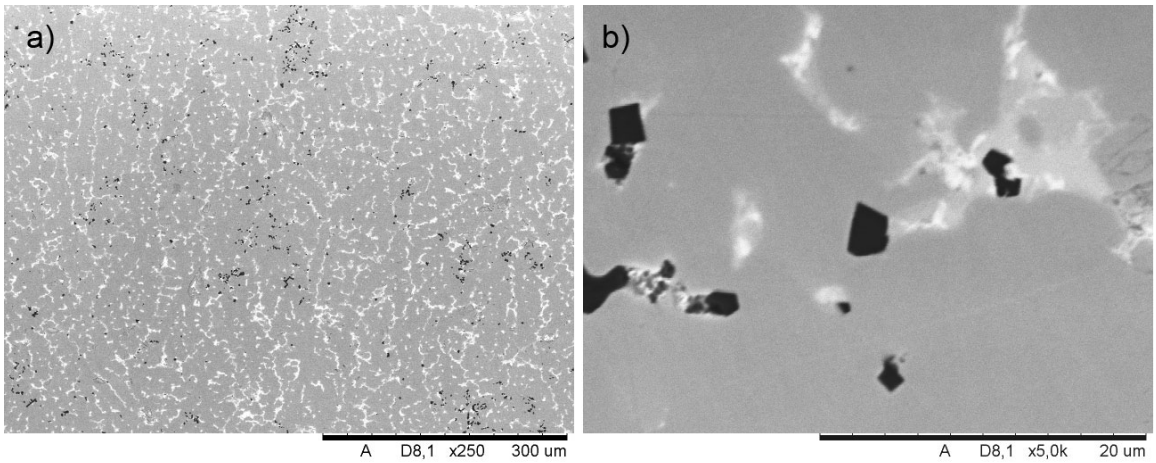
Figur 6-18: Strukturer av Ti, Sn og O som dannes på innsiden av kvartsglassampullen ved varmebehandling av prøver med sammensetning $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$ ved 800 °C og høyere. a) og c) viser flak med tilnærmet sammensetning TiO som er omtrent 1 µm tykke, b) og d) viser partikler som har grodd på kvartsglass, e) og f) viser EDS-analyse områder markert med 1 og 2. 1 viser sammensetning 65% O og 35% Ti, 2 viser sammensetning 55% Ti og 45% Sn. Avbildet i SEM med tilbakespredte elektroner.

6.3 Prøver med sammensetning $Ti_{0,286}Co_{0,428}Sn_{0,286}$

Siden prøvene $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$ etter varmebehandling ved 700 °C inneholder en fase med sammensetning $TiCo_{1,5}Sn$ er det naturlig å lage prøver med denne sammensetningen og finne ut om prøvene blir énfase.

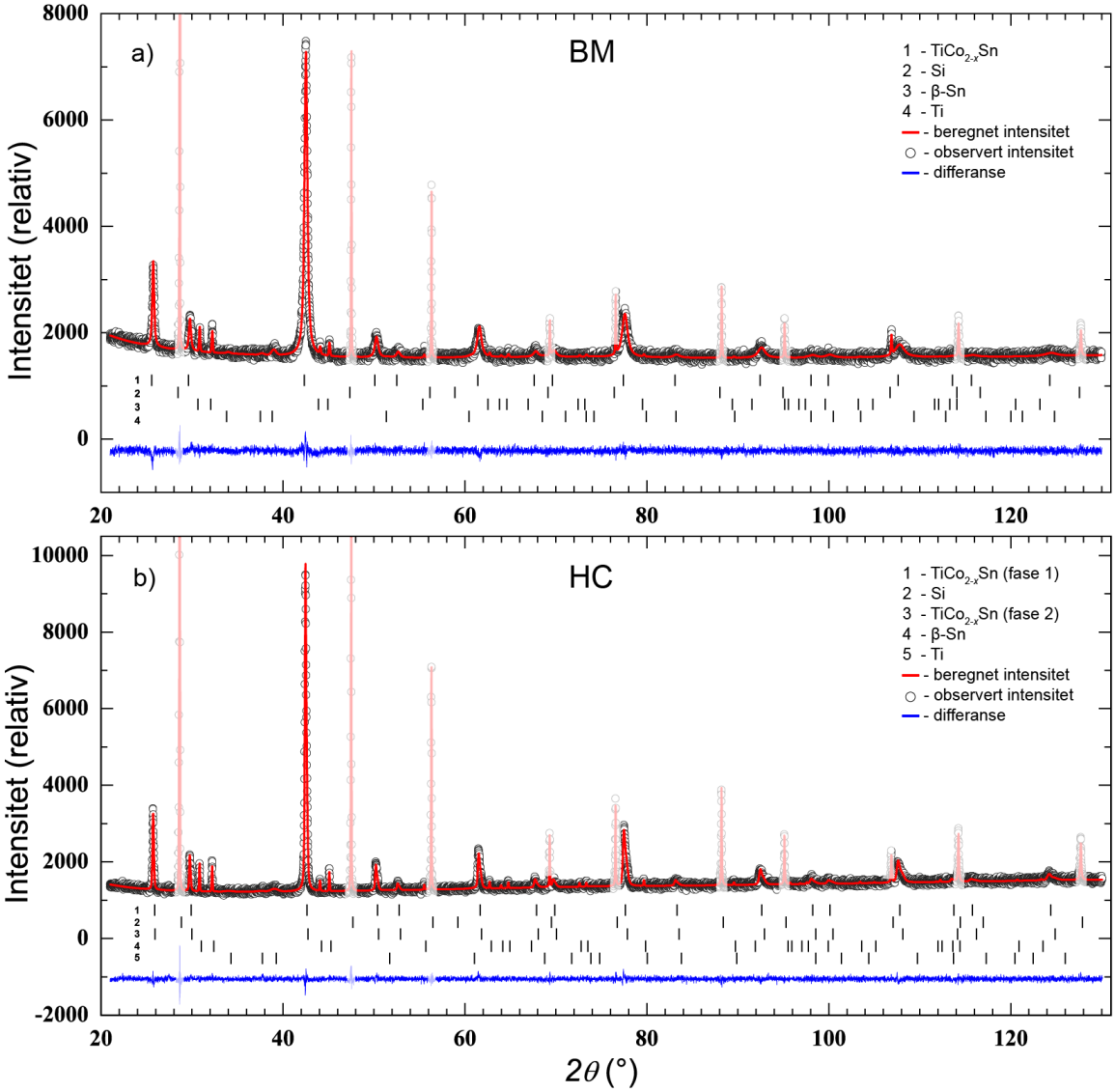
Det ble laget prøver med sammensetning $Ti_{0,286}Co_{0,428}Sn_{0,286}$ som først ble analysert med XRD og SEM før varmebehandling. Disse prøvene representerer tilfelle hvor prøvene er hurtig avkjølt fra smeltet tilstand. Her ble det blant annet funnet at prøvene inneholder Heusler-struktur med en variabel sammensetning som bør tilpasses med flere topper i Rietveld-forfining. Deretter ble prøvene varmebehandlet 700 °C og deretter analysert med ND og XRD, hvor det ble funnet skarpe reflekser fra Heusler-strukturen som forflyttet seg mot lavere enhetscelle i forhold til prøvene før varmebehandling. Til slutt er observasjonene rundt den observerte oksid eller nitrid strukturen ved ND presentert.

6.3.1 Før varmebehandling



Figur 6-19: SEM bilder tatt med tilbakespredte elektroner av en lysbuesmeltet prøve med sammensetning $Ti_{0,286}Co_{0,428}Sn_{0,286}$.

Det ble lysbuesmeltet flere prøver med sammensetning $Ti_{0,286}Co_{0,428}Sn_{0,286}$. SEM viser at disse prøvene hovedsakelig består av 20-30 µm tykke dendritter av en Heusler-fase og homogent fordelte små Sn-rike områder og Ti-rike partikler (Figur 6-19). Noen av disse prøvene ble kulemøllet (BM) og andre ble knust for hånd (HC). Det resulterende pulveret ble analysert med XRD.



Figur 6-20: Rietveld-tilpasning av XRD-data fra prøver med sammensetning $Ti_{0,286}Co_{0,428}Sn_{0,286}$ som har vært a) kulemøllet eller b) knust for hånd i agatmorter før varmebehandling ved 700 °C. HH-modellen er brukt for tilpasning av Heusler-fasen. Si-refleksene fra internstandard er markert med svakere farger for fremvisningens skyld.

Resultater fra en kulemøllet prøve er vist i Tabell 6-12. Vi ser at prøven består hovedsakelig av fase med Heusler-struktur som har a = 6,0368(5) Å (93 %), β-Sn (3,3 %) og (Ti) med romgruppe $P6_3/mmc$ (Nr. 194) (3,8 %). Modellering av Heusler-fasen med låst HH-modell eller med FH-modell gir lik sammensetning $TiCo_{1,90}Sn$ for begge modellene med R_{wp} = 2,65 %. Forfining med fri HH-modell divergerer. Tilpasningen viser i midlertid urealistiske temperaturfaktorer (se Tabell 6-13). Ved en presis tilpasning skal temperaturfaktorer være nærmere hverandre enn det vi observerer i tilpasningen. Det kan betyr at det skjer substitusjoner i strukturen som ikke er tatt med i modellen. Slike termiske faktorer betyr at atomene på Ti-posisjonen (4a) sprer røntgenstråler sterkere enn antatt i modellen med full besettelse av Ti på denne posisjonen, eller tilsvarende at det er atomer på Sn-posisjonen (4b) som sprer svakere enn antatt.

Modell	Okkupasjon på posisjon			Formel til Heusler	Mengde i wt.%			R_{wp} i %
	8c	4c	4d		Heusler	β-Sn	(Ti)	
FH-modell	0,94(2)	-	-	$TiCo_{1,88}Sn$	92,9(2)	3,3(2)	3,8(5)	2,65
HH-modell med låst 4c	-	1	0,90(1)	$TiCo_{1,90}Sn$	92,9(2)	3,3(2)	3,8(5)	2,65

Tabell 6-12: Resultater av Rietveld-tilpasning av XRD-data fra prøve en kulemøllet prøve med sammensetning $Ti_{0,286}Co_{0,428}Sn_{0,286}$.

		Posisjon			R_{wp} i %
		4a (Ti)	4b (Sn)	8c (Co)	
Forfining av kun Co-posisjonen	Okk	1	1	0,94(2)	2,65
	U_{iso}	**-0,003(1)**	**0,009(1)**	**0,014(1)**	
Forfining av kun Sn-posisjonen	Okk	1,11(1)	1	0,95(2)	2,81
	U_{iso}	**0,012(2)**	**0,004(1)**	**0,009(1)**	
Forfining av både Co- og Sn-posisjonene	Okk	1	0,85(1)	0,86(2)	2,81
	U_{iso}	**0,012(2)**	**0,004(1)**	**0,009(1)**	

Tabell 6-13: Resultater fra Rietveld-forfining av XRD-data fra en prøve med sammensetning $Ti_{0,286}Co_{0,428}Sn_{0,286}$ som har blitt kulemøllet. Tabellen viser de forfinede okkupasjonene (okk) og U_{iso}-verdiene (U_{iso}) for atomposisjonene i Heusler-fasen ved bruk av FH-modellen.

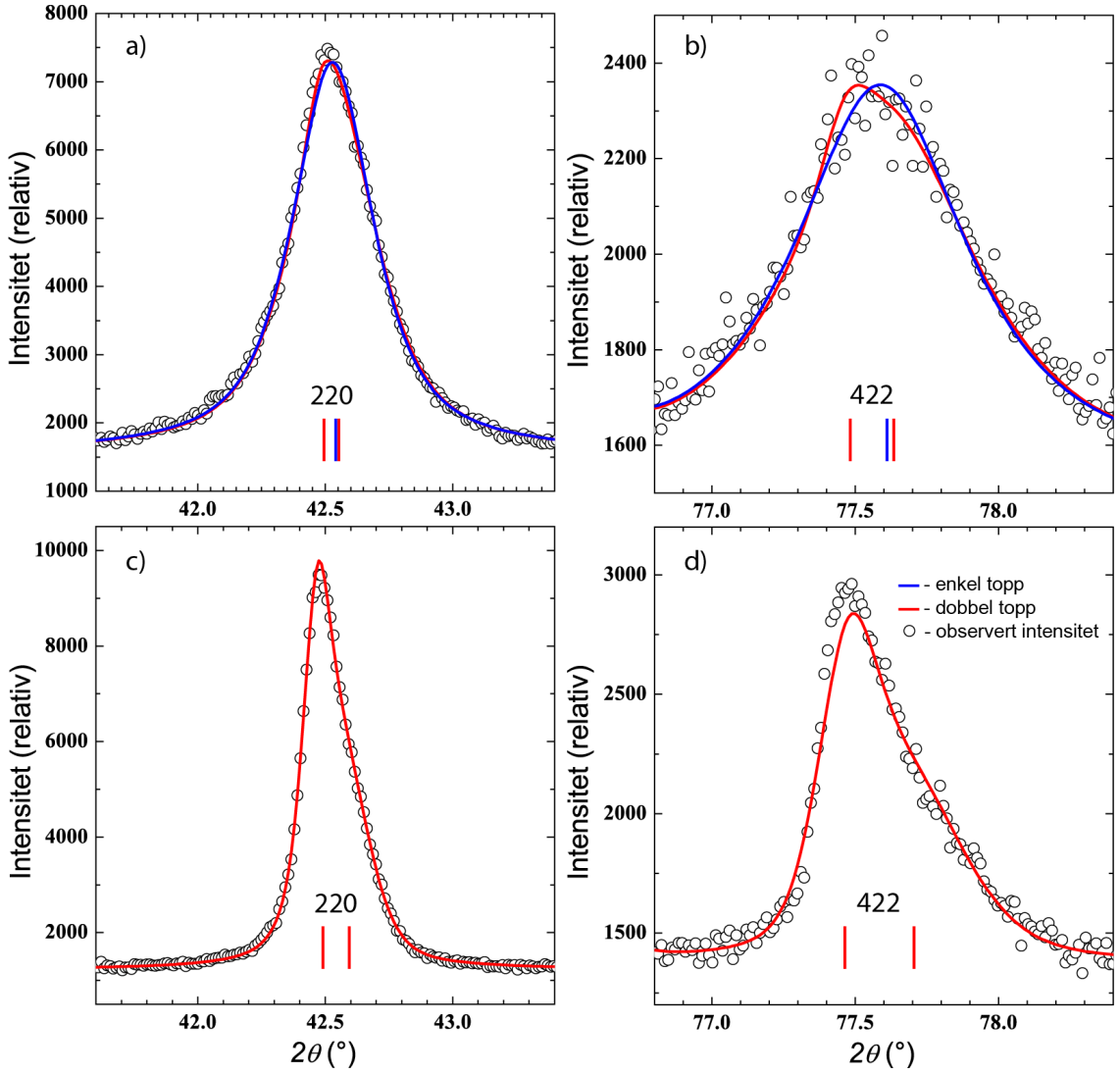
Fra Figur 6-20 b) og Figur 6-21 c) og d) ser vi at Heusler-fasen i prøven som ble knust for hånd (HC) gir veldig asymmetriske topper. Disse Heusler-toppene har tydelig skulder mot høyere vinkel, det vil si en enhetscelle med lavere akselengde og antageligvis lavere konsentrasjon av Co. Skulderen i kulemøllede prøver er mindre synlig i Figur 6-20 a) og Figur 6-21 a) og b). Dette skyldes forbredning av refleksene på grunn av deformasjoner som introduseres under kulemølling. For å få en bedre tilpasning til en slik asymmetri ble det brukt to Heusler-faser i tilpasningen som ble modellert med HH-modellen med låst 4c.

Prøve		*a* (Å)	Mengde i wt. %	Formelenhet	FWHM i [°] 2θ for refl. (620)	R_{wp} i %
HC	topp nr. 1	6,0460(3)	35(1)	$TiCo_{1,83}Sn$	0,28(1)	2,84
	topp nr. 2	6,0322(6)	55(1)	$TiCo_{1,71}Sn$	0,58(1)	
BM	topp nr. 1	6,0359(2)	90(1)	$TiCo_{1,90(1)}Sn$	1,18(2)	2,64
	topp nr. 2	6,0450(5)	3(1)	$TiCo_{1,8(2)}Sn$	0,22(1)	

Tabell 6-14: Resultater fra Rietveld-tilpasning av prøver med sammensetning $Ti_{0,286}Co_{0,428}Sn_{0,286}$ som ble håndknust (HC) eller kulemøllet (BM). Heusler-strukturen ble modellert med to faser for hver av disse to prøvene, med gitte *a*, mengder i prøven og formelenheter.

Som vi ser fra Tabell 6-14 og Figur 6-21 a) og b) blir mesteparten av intensiteten i håndknust pulver lagt inn i den brede [FWHM for 620 = 0,58(1)° 2θ] topp nr. 2 (55 wt. %) ved større vinkel, samtidig som punktet med høyest intensitet kommer først og fremst fra den skarpe [FWHM for 620 = 0,28(1)° 2θ] topp nr. 1.

For kulemøllet pulver (BM) blir hovedtoppen forflyttet mot høyere vinkel og skulderen legges mot lavere vinkel. R_{wp} har ikke forandret seg noe signifikant (2,65 % med en topp og 2,64 % med to topper) og dermed kan de sies at tilpasningen av data fra av dette kulemøllede pulveret er så god som den kan bli innenfor modellen med kun én topp. Den andre toppen er ikke nødvendig i dette tilfelle. Det er ikke enkelt å tilpasse diffraktogrammet til kulemøllet pulver. Tilpasningen blir bare like god som modellen, i dette tilfelle modelleres den observerte toppen ved hjelp av to topper. I virkeligheten er det en uendelig mengde topper, men det er ikke mulig å modellere dette i GSAS. Derfor legges det til en og en topp for å se når tilpasningen ikke lenger forbedres.



Figur 6-21: Rietveld-tilpasning av XRD-data fra prøver med sammensetning $Ti_{0,286}Co_{0,428}Sn_{0,286}$ som har vært kulemøllet [a) refleks 220 og b) refleks 422] eller knust for hånd i agatmorter [c) refleks 220 og d) refleks 620] før varmebehandling ved 700 °C. HH-modellen er brukt for tilpasning av Heusler-fasene. Blå tilpasning er modellert med en topp og rød tilpasning er modellert med to topper.

6.3.2 ND og XRD etter varmebehandling ved 700 °C

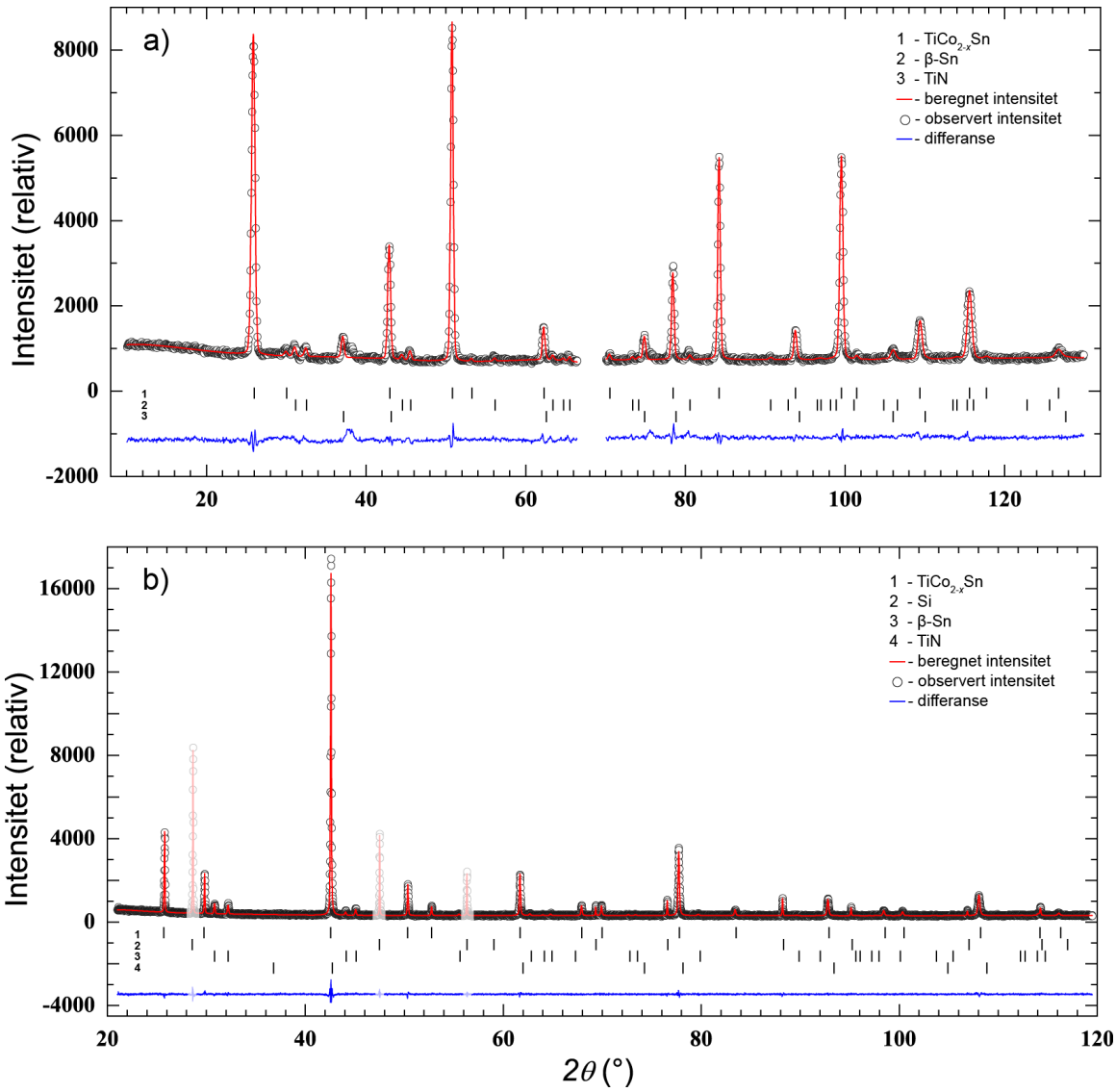
Prøver med sammensetning $Ti_{0,286}Co_{0,428}Sn_{0,286}$ ble kulemøllet og varmebehandlet ved 700 °C. Det resulterende pulveret ble analysert med ND og XRD og de eksperimentelle resultatene ble samkjørt i Rietveld-forfiningen. Diffraktogrammet fra ND-kjøringen måtte splittes i to og en del av dataene ved 70° 2θ måtte kuttes ut fordi de to nøytrondetektorene som ble brukt i eksperimentet var desynkronisert og hadde forskjellige nullpunktsfeil. Av den grunn ble dataene fra ND splittet i to og forfinet med forskjellige verdier for nullpunktsfeil.

Modell		4a (Ti)	4b (Sn)	8c (Co)	4c (Co)	4d (Co)	Fase	R_{wp} i %
FH	Okk	1	1	0,84(2)	-	-	$TiCo_{1,68}Sn$	5,13
	U_{iso}	**0,0065(3)**	**0,0082(2)**	**0,0080(4)**	**-**	**-**		
HH	Okk	-	-	-	divergerer		$TiCo_{1,7}Sn$	-
	U_{iso}							
HH låst 4c	Okk	1	1	-	1	0,71(1)	$TiCo_{1,71}Sn$	5,15
	U_{iso}	**0,0055(3)**	**0,0081(3)**	**-**	**0,0080(3)**	**0,0080(3)**		

Tabell 6-15: Resultater fra samkjørt Rietveld-tilpasning av ND- og XRD-data fra prøve med sammensetning $Ti_{0,286}Co_{0,428}Sn_{0,286}$ som har vært kulemøllet og varmebehandlet ved 700 °C. Tabellen viser de forfinede okkupasjonene (Okk) og U_{iso}-verdiene (U_{iso}) for atomposisjonene i Heusler-fasen ved de ulike modellene, samt den resulterende fasesammensetningen og R_{wp} for tilpasningen. U_{iso} er uttrykk for temperaturfaktorer i GSAS. HH-modellen divergerte. Tabellen fortsetter i Tabell 6-16.

Modell	Mengde Heusler i wt.%		Mengde β-Sn i wt.%		Mengde TiN i wt.%	
	ND	XRD	ND	XRD	ND	XRD
FH	96,0(2)	94,8(1)	3,4(4)	4,8(1)	0,6(2)	0,4(4)
HH med låst 4c	96,0(2)	94,7(1)	3,4(4)	4,8(1)	0,6(2)	0,4(4)

Tabell 6-16: Fortsettelse fra Tabell 6-15. Resultater fra samkjørt Rietveld-tilpasning av ND- og XRD-data fra prøve med sammensetning $Ti_{0,286}Co_{0,428}Sn_{0,286}$ som har vært kulemøllet og varmebehandlet ved 700 °C. Tabellen viser de tilpassede fasemengdene i wt.%.



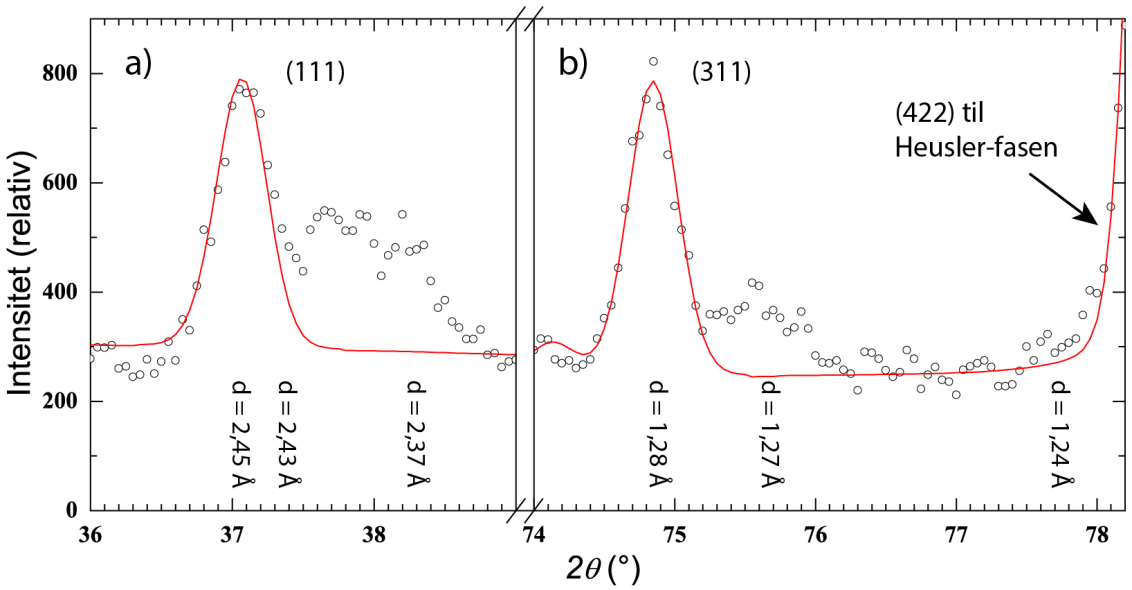
Figur 6-22: Rietveld-tilpasning på ND- (a) og XRD-data (b) fra prøve med sammensetning $Ti_{0,286}Co_{0,428}Sn_{0,286}$ som har vært kulemøllet og varmebehandlet ved 700 °C. HH-modellen er brukt for tilpasning av Heusler-fasen. De sterkeste Si-refleksene fra internstandard er markert med svakere farger for fremvisningens skyld. For ND λ = 1,5548 Å, for XRD 1,5406 Å.

Data fra Tabell 6-15 og Tabell 6-16 oppsummerer resultater fra forfiningen. Etter kulemølling og varmebehandling ved 700 °C består denne prøven hovedsakelig (95–96 wt. %) av en fase med Heusler-struktur og sammensetning $TiCo_{1,7}Sn$, 4(1) wt.% β-Sn og under 1 wt.% av oksid eller nitrid som ble tilpasset som TiN. Heusler-strukturen har etter varmebehandling en lavere akselengde a = 6,0268(1) Å enn før varmebehandling. Rietveld-forfiningen gir en nesten like god tilpasning ved bruk av FH-modellen som ved

HH-modellen med låst 4c (R_{wp} = 5,13 % mot 5,15 %), men både bidrag fra XRD og ND gir en ørliten fordel for FH-modellen. Okkupasjoner på Co-posisjonene 4c og 4d i HH-modellen når aldri konvergens, men oscillerer rundt fasesammensetningen $TiCo_{1,7}Sn$. Disse observasjonene gjelder for alle prøver med sammensetning $Ti_{0,286}Co_{0,428}Sn_{0,286}$ etter samme prøvepreparering.

6.3.3 Ekstrarefleksene ved ND

Også i denne prøven er det ved nøytrondiffraksjon observert reflekser ved d = 2,45 og 1,28 Å, akkurat som i prøve med sammensetning $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$. I denne prøven er det ikke noen faser med overlappende topper ved disse posisjonene så det er mulig å se formen til toppene litt bedre.



Figur 6-23: Utsnitt av nøytrondiffraktogramm fra en prøve med sammensetning $Ti_{0,286}Co_{0,428}Sn_{0,286}$ etter kulemølling og varmebehandling ved 700 °C. De røde linjene er tilpasset profil i Rietveld-tilpasning med refleksene a) (111) og b) (311) fra TiN-struktur.

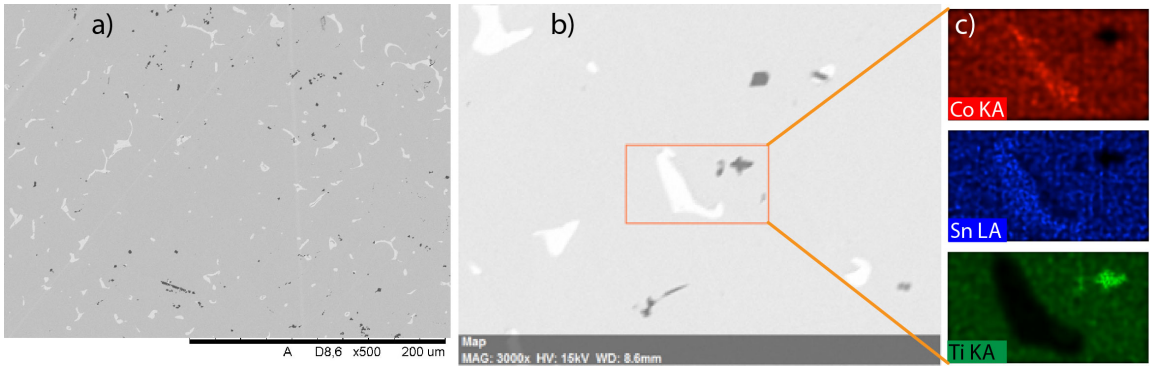
De ekstrarefleksene stemmer med en kubisk fase som kan tilpasses svært godt med TiN med a = 4,244 Å. TiO har en lavere enhetscelle og kan dermed beskrive den observerte skulderen.

6.4 Prøver med sammensetning $Ti_{0,250}Co_{0,500}Sn_{0,250}$

Det ble laget prøver med sammensetning $Ti_{0,250}Co_{0,500}Sn_{0,250}$ for å verifisere at de ble énfase full-Heusler $TiCo_2Sn$ i tillegg til at prøvene var en nødvendig masterlegering for videre syntese.

Vi begynner med å se på resultatene fra en lysbuesmeltet prøve med sammensetning $Ti_{0,250}Co_{0,500}Sn_{0,250}$ før varmebehandling. Deretter ser vi på prøver analysert med ND og XRD etter varmebehandling ved 700 °C, hvor det blir observert en ferromagnetisk ordning og veldefinerte reflekser fra fasen Heusler-struktur som har a = 6,0795(1) Å. Til slutt ser vi på effekter av varmebehandling ved temperaturene 500 og 1000 °C sammenliknet med 700 °C og fra smeltet tilstand.

6.4.1 Før varmebehandling



Figur 6-24: SEM-bilder a) og b) av en prøve med sammensetning $Ti_{0,250}Co_{0,500}Sn_{0,250}$ tatt med tilbakespredte elektroner. Grunnstoff-kart c) tatt med EDS av markert område på bilde b).

Prøvene med sammensetning $Ti_{0,250}Co_{0,500}Sn_{0,250}$ etter lysbuesmelting og kulemølling består av en Heusler-fase med a = 6,062(1) Å (97 wt. %) og en liten mengde (3 wt. %) Co_3Sn_2 med romgruppe $P6_3/mmc$ (Nr. 194). Figur 6-24 viser også Ti-rike partikler men ingen Ti-rike faser ble observert på diffraksjonsmønsteret. Fra EDS-analyse i Tabell 6-17 og resultater av Rietveld-forfining i Tabell 6-18 ser vi at den observerte Heusler-fasen i

prøvene er ikke en full-Heusler med støkiometrisk sammensetning $TiCo_2Sn$. Forfining av to okkupasjoner gir en bedre R_{wp}.

	1	2	3	4	5	6	Gjennomsnitt
Ti – K	28,1(0,6)	27,8(0,5)	28,1(0,6)	28,2(0,6)	28,1(0,5)	28,3(0,6)	28,1(0,6)
Co – K	48,6(1,3)	49,0(1,2)	48,3(1,2)	48,1(1,3)	49,3(1,2)	47,7(1,2)	48,5(1,2)
Sn – L	23,4(1,2)	23,3(1,1)	23,6(1,2)	23,7(1,3)	22,6(1,1)	24,0(1,2)	23,4(1,2)

Tabell 6-17: EDS-analyser av Heusler-strukturen i to lysbuesmeltede prøver med sammensetning $Ti_{0,250}Co_{0,500}Sn_{0,250}$.

Antall forfinede okkupasjoner	Okkupasjon			*a* i Å	Mengde i wt. %		R_{wp} i %
	4a (Ti)	4b (Sn)	8c (Co)		Heusler	Co_3Sn_2	
0	1	1	1	6,062(1)	96,7(2)	3,3(2)	4,94
1	1	1	1,03(1)		96,6(2)	3,4(2)	4,93
2	1	0,90(1)	0,93(1)		97,0(2)	3,0(2)	4,85

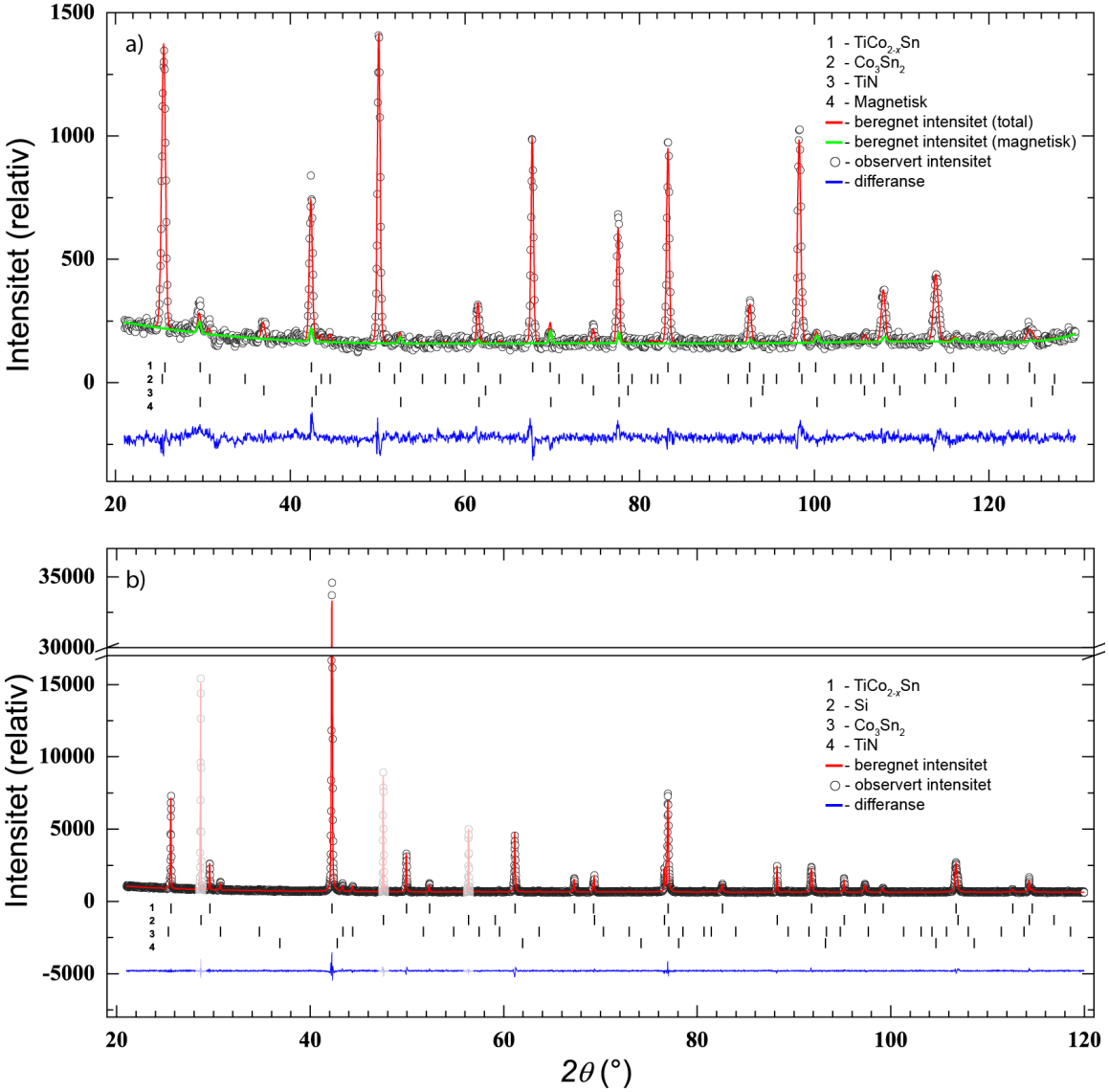
Tabell 6-18: Resultater fra Rietveld-forfining av XRD-data fra en prøve med sammensetning $Ti_{0,250}Co_{0,500}Sn_{0,250}$. FH-modellen med 0, 1 og 2 forfinede okkupasjoner.

6.4.2 ND og XRD Etter varmebehandling ved 700 °C

De kulemøllede prøvene ble varmebehandlet ved 700 °C og analysert med ND og XRD. Heusler-strukturen ble modellert med FH-modell som ga sammensetning $TiCo_{2,05}Sn$ med a = 6,0795(1) Å. Forfining av andre atomposisjoner ga ikke signifikant forandring, men som vi ser okkupasjonen av Co på Co-posisjonen 8c er litt over det som er mulig innenfor modellen. Den observerte oksid/nitrid-strukturen har én veldefinert topp og ble modellert som TiN med a = 4,2479(1).

Prøven er antatt å være ferromagnetisk fra litteraturen (Webster & Ziebeck, 1973) og fordi den er fysisk magnetisert. Ved nøytrondiffraksjon ble det observert at intensitetene bommet litt ved forfining av Heusler-strukturen. Det ble laget og satt inn en magnetisk modell som gjenstår kun av Co-atomer plassert i posisjon 8c i romgruppe $Fm\bar{3}m$. Magnetisk spinn i denne modellen er orientert i én retning og dermed lager en ferromagnetisk struktur som gir opphav til magnetisk spredning på samme posisjoner

som spredning fra den nukleære Heusler-strukturen. Det ble observert et svakt magnetisk moment ved refleksene 222, 400, 420, 422, 440, 600, 442, 620, 622 og 444. Den totale intensiteten fra magnetisk spredning er bare 5 % og alle refleksene . Observasjonene er i overenstemmelse med Webster & Ziebeck *et al.* (1973).



Figur 6-25: Rietveld-tilpasning på ND- (a) og XRD-data (b) fra prøve med sammensetning $Ti_{0,250}Co_{0,500}Sn_{0,250}$ som har vært kulemøllet og varmebehandlet ved 700 °C. FH-modellen er brukt for tilpasning av Heusler-fasen. Den beregnede magnetiske intensiteten i a) er markert med grønt og den totale beregnede intensiteten (nukleær + magnetisk) er markert med rødt. De sterkeste Si-refleksene fra internstandard er markert med svakere farger for fremvisningens skyld. For ND λ = 1,5548 Å, for XRD 1,5406 Å.

		Mengde i wt. %				R_{wp} i %
		Heusler	Magnetisk	Co_3Sn_2	TiN	
Uten magnetisk ordning	XRD	95,3(3)	-	4,3(1)	0,4(4)	4,11
	ND	95,6(4)	-	4,0(5)	0,4(1)	7,24
Med magnetisk ordning	XRD	95,3(3)	-	4,3(1)	0,4(4)	4,11
	ND	87,2(1)	8,4(6)	4,0(5)	0,4(1)	6,97

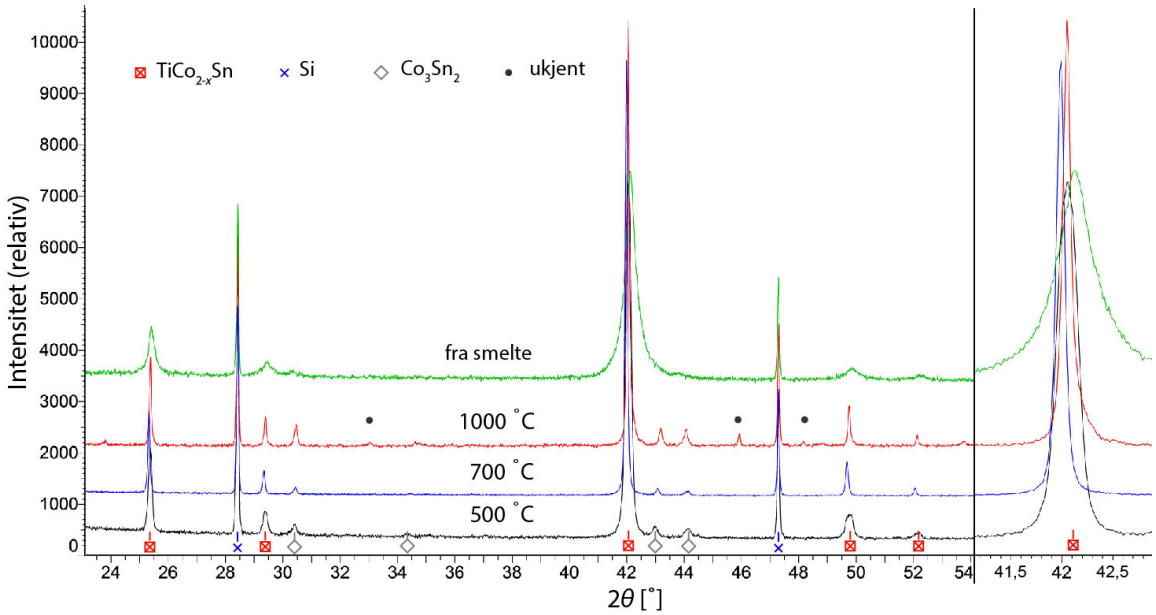
Tabell 6-19: Resultater fra samkjørt Rietveld-forfining av ND- og XRD-data fra en prøve med sammensetning $Ti_{0,250}Co_{0,500}Sn_{0,250}$ etter varmebehandling ved 700 °C. FH-modellen er brukt for Heusler-strukturen og en den magnetiske strukturen ar beskrevet av kun Co-atomer som gir en ferromagnetisk celle med alle spinn orientert i samme retning.

6.4.3 Varmebehandling ved 500 og 1000 °C

Prøver med sammensetning $Ti_{0,250}Co_{0,500}Sn_{0,250}$ ble også varmebehandlet ved 500 og 1000 °C. Resultatene er vist i Tabell 6-20. Akselengden for Heusler-strukturen blir mindre ved høyere temperaturer, forfiningene viser også at mengde Co minker når temperaturen øker. Ved 1000 °C er det observert en liten skulder mot enda lavere akselengde. Etter 20 dager ved 500 °C har prøven muligens ikke nådd likevektstilstand. Heusler-strukturen har fått større enhetscelle enn det den hadde før varmebehandling (som var 6,062(1), altså direkte fra lysbue), men strukturen kan ikke tilpasses med kun en refleks. Refleksene er veldig brede, men samtidig skarpe, noe som betyr at det er viss variasjon i sammensetning i prøven. En annen forklaring kan ligge i det at ovnen som ble brukt for varmebehandling ikke hold stabile 500 °C, men temperaturen oscilerte mellom 480 og 520 °C. Kan hende at prøven dermed representerer dette temperaturintervallet.

Temperatur	*a* (Å)		Mengde (wt. %)		Sammensetning	
(°C)	Heusler	skulder	Heusler	skulder	Heusler	Skulder
500	6,070(1)	6,071(1)	80(5)	20(5)	$TiCo_{2,0}Sn$	$TiCo_{2,0}Sn$
700	6,0795(1)	-	95,3(3)	-	$TiCo_{2,05}Sn$	-
1000	6,0719(1)	6,058(2)	87,0(1)	6,5(1)	$TiCo_{1,98}Sn$	$TiCo_{1,9}Sn$
Fra smelte	6,062(1)	-	97(1)	-	$TiCo_{2,0}Sn$	-

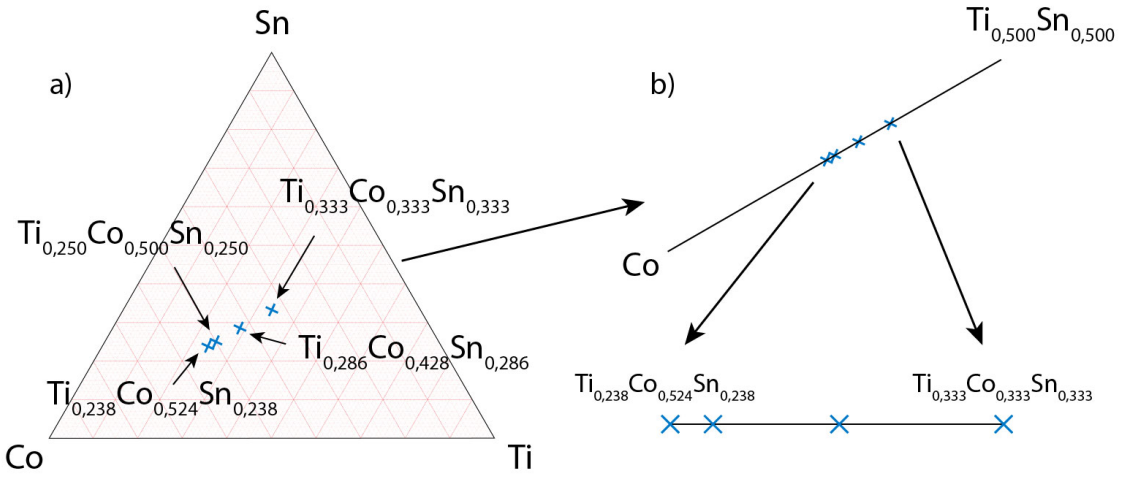
Tabell 6-20: Resultater fra Rietveld-forfining av XRD-data fra en prøve med sammensetning $Ti_{0,250}Co_{0,500}Sn_{0,250}$ etter varmebehandling ved 500, 700 eller 1000 °C. FH-modellen er brukt for Heusler-strukturen.



Figur 6-26: Utsnitt av røntgendiffraktogrammer av lysbuesmeltet prøve med sammensetning $Ti_{0,250}Co_{0,500}Sn_{0,250}$ som hadde blitt kulemøllet og varmebehandlet ved 500, 700 og 1000 °C, samt en prøve uten varmebehandling. Fasene som vises er: rødt (firkant) Heusler-fasen $TiCo_{2-x}Sn$, blått (kryss) Si som internstandard, grå (firkant) Co_3Sn_2 og svart (runding) ikke identifiserte reflekser.

6.5 Serie av prøver mellom $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$ og $Ti_{0,238}Co_{0,524}Sn_{0,238}$

Bulkprøver med sammensetningene $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$, $Ti_{0,286}Co_{0,428}Sn_{0,286}$, $Ti_{0,250}Co_{0,500}Sn_{0,250}$ og $Ti_{0,238}Co_{0,524}Sn_{0,238}$ ble laget ved lysbuesmelting og brukt som utgangssammensetninger for denne syntesen. Prøvene ble kulemøllet og blandet sammen til 15 ulike sammensetninger ved å bruke pulver av de to nærmeste utgangssammensetningene. Det resulterende pulveret ble så varmebehandlet ved 700 °C i en uke.



Figur 6-27: Masterlegeringer som ble brukt til å lage en serie med prøver mellom sammensetningene $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$ og $Ti_{0,238}Co_{0,524}Sn_{0,238}$. Masterligeringene er vist på skissen av det ternære fasediagrammet mellom Co, Sn og Ti i fig. a) og det kvasi-binære snittet mellom (Co) og $Ti_{0,500}Sn_{0,500}$ sammen med ytterpunktene i serien er vist i fig. b).

Ingen av disse sammensetningene resulterer i kun én fase etter varmebehandling ved 700 °C. Det finnes alltid en eller flere andre faser sammen med en veldefinert fase med Heusler-struktur. Fasene som er tilstede i ulike prøver er gitt i Tabell 6-21 sammen med beregnede mengder av fasene. Utsnitt av diffraktogrammene fra noen av disse prøvene er vist i Figur 6-23.

Prøvesammensetning	Heusler		Mengde (wt.%)					
	a (Å)	Co i formelenheten	Heusler	Ti_6Sn_5	(Sn)	CoSn	Co_3Sn_2	(Co)
$Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$	5,9994(2)	1,52(2)	72(2)	23(1)	5(1)			
$Ti_{0,308}Co_{0,384}Sn_{0,308}$	5,9992(2)	1,55(2)	90(1)	6(1)	4(1)			
$Ti_{0,303}Co_{0,394}Sn_{0,303}$	5,9992(1)	1,53(1)	93(1)	3(1)	4(1)			
$Ti_{0,299}Co_{0,402}Sn_{0,299}$	5,9992(1)	1,54(1)	96(1)		4(1)			
$Ti_{0,294}Co_{0,412}Sn_{0,294}$	6,0075(1)	1,60(1)	95(1)		5(1)			
$Ti_{0,290}Co_{0,420}Sn_{0,290}$	6,0179(1)	1,65(1)	94(1)		6(1)			
$Ti_{0,286}Co_{0,428}Sn_{0,286}$	6,0267(1)	1,70(1)	94(1)		6(1)			
$Ti_{0,274}Co_{0,452}Sn_{0,274}$	6,0535(1)	1,88(1)	97(1)		3(1)			
$Ti_{0,267}Co_{0,466}Sn_{0,267}$	6,0673(1)	1,93(1)	97(1)		3(1)			
$Ti_{0,260}Co_{0,480}Sn_{0,260}$	6,0710(1)	1,94(1)	97(1)			3(1)		
$Ti_{0,256}Co_{0,488}Sn_{0,256}$	6,0765(2)	2,01(2)	96(1)			4(1)		
$Ti_{0,253}Co_{0,494}Sn_{0,253}$	6,0794(2)	2,05(2)	97(1)			3(1)		
$Ti_{0,250}Co_{0,500}Sn_{0,250}$	6,0800(2)	2,04(2)	98(1)				2(1)	
$Ti_{0,244}Co_{0,512}Sn_{0,244}$	6,0783(2)	2,04(2)	98(1)				2(1)	
$Ti_{0,238}Co_{0,524}Sn_{0,238}$	6,0783(2)	2,05(2)	97(1)				1(1)	2(1)

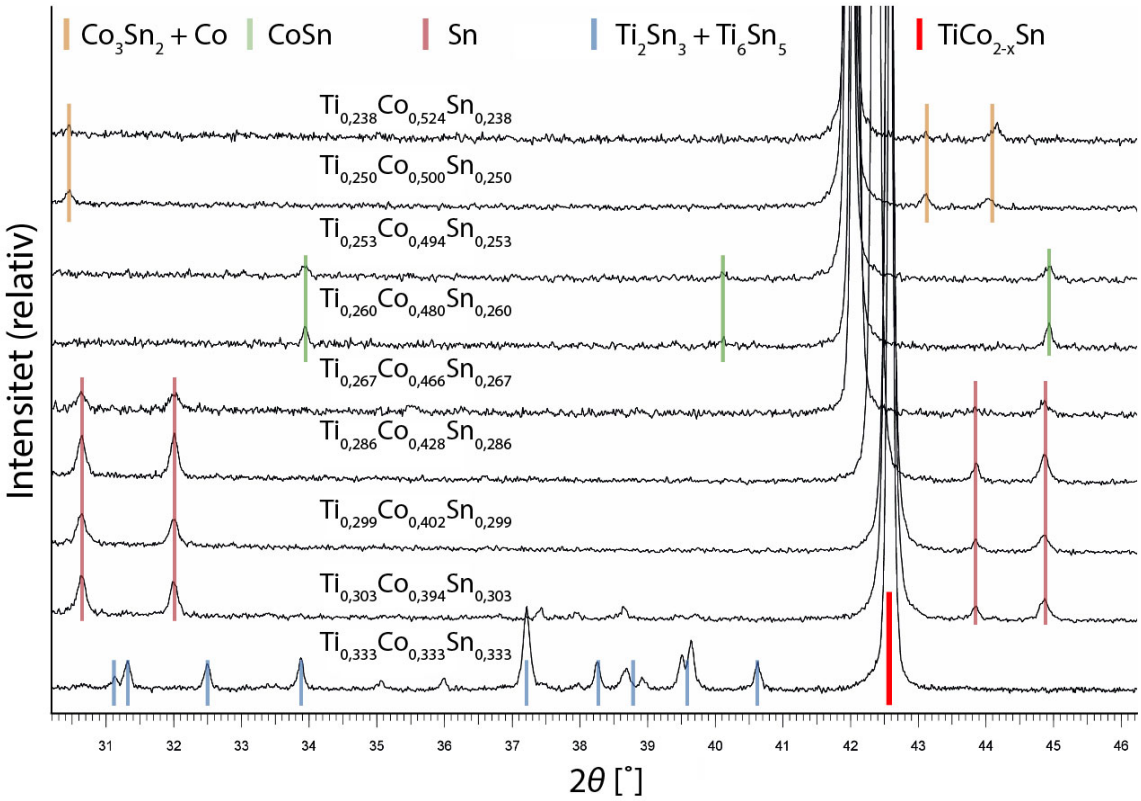
Tabell 6-21: Pulverprøver med sammensetninger mellom $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$ (kan også skrives som TiCoSn) og $Ti_{0,238}Co_{0,524}Sn_{0,238}$ (kan skrives som $TiCo_{2,2}Sn$) etter varmebehandling ved 700 °C i 7 dager. Kolonnene viser tilpassede *a* og mengde Co i formelenheten i Heusler-fasene i prøven (f.eks. 1,52(2) gir formelenheten $TiCo_{1,52}Sn$). Kolonnene viser også normert vektmengde av Heusler-fasen og andre faser i prøven.

Akselengder *a* og fasesammensetningen til fasene med Heusler-struktur i disse prøvene er oppgitt i Tabell 6-21. Her er det mulig å se følgende trender:

- Prøver mellom $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$ n og $Ti_{0,299}Co_{0,402}Sn_{0,299}$ inneholder faser med Heusler-struktur som har samme akselengde og sammensetning

- Prøver mellom $Ti_{0,294}Co_{0,412}Sn_{0,294}$og $Ti_{0,250}Co_{0,500}Sn_{0,250}$ har gradvis økning i akselengde og mengde Co i strukturen til de tilstedeværende fasene med Heusler-struktur i prøvene

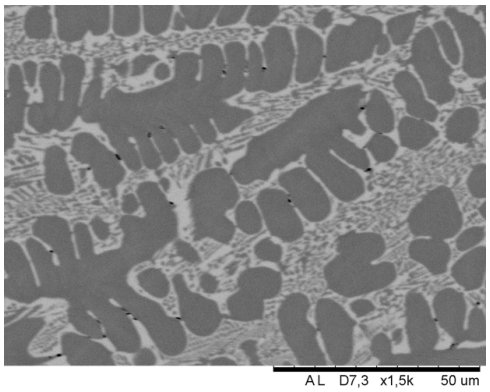
- Prøver mellom $Ti_{0,250}Co_{0,500}Sn_{0,250}$ og $Ti_{0,238}Co_{0,524}Sn_{0,238}$ inneholder faser med Heusler-struktur som har samme akselengde og sammensetning



Figur 6-28: Utsnitt av røntgendiffraktogrammer av prøver med sammensetninger mellom $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$ og $Ti_{0,238}Co_{0,524}Sn_{0,238}$ etter varmebehandling ved 700 °C. Fargekoder viser utvalgte reflekser fra ulike faser.

6.6 Prøve med sammensetning $Ti_{0,400}Co_{0,400}Sn_{0,200}$

Det ble lysbuesmeltet en prøve med sammensetning $Ti_{0,400}Co_{0,400}Sn_{0,200}$ for å utprøve en alternativ syntesevei til å lage $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$ ved å blande $Ti_{0,400}Co_{0,400}Sn_{0,200}$ sammen med tinn og varmebehandle det i kvartsglassampuller. Dette forsøket var mislykket når det fortsatt var store mengder ureagert tinn i ampullen etter to ukers varmebehandling ved 700 °C.



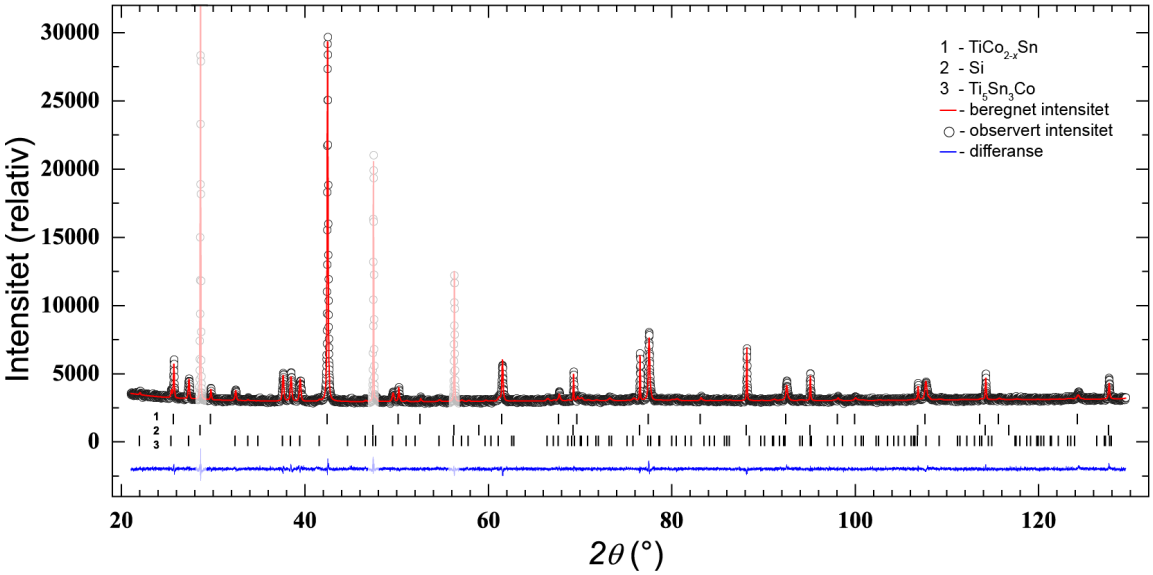
Figur 6-29: Prøve med sammensetning $Ti_{0,400}Co_{0,400}Sn_{0,200}$ avbildet med tilbakespredte elektroner i SEM

XRD-analyse av varmebehandlet $Ti_{0,400}Co_{0,400}Sn_{0,200}$ imidlertid viste at Heusler-fasen som ble dannet der hadde a = 6,0405(1) og intensitetene stemte dårlig med verken FH- eller HH-modellen. Refleksene 111 og 200 var rett og slett for lave i forhold til 220, og preferert orientering kunne ikke forbedre tilpasningen. Prøven inneholdt kun fasen Ti_5Sn_3Co sammen med Heusler-strukturen, men i følge fasediagram skulle denne prøven være i et trefaseområde mellom Heusler-strukturen, Ti_5Sn_3Co og TiCo. TiCo var ikke til å se i prøven og refleksene fra Heusler-strukturen var skarpe som om de kom fra en fase med bestemt akselengde og sammensetning. Det ble utprøvd å tilpasse denne Heusler-strukturen med FH-struktur og TiCo. Dette forsøket ga en svært god tilpasning, men det er svært usannsynlig at både TiCo og den forfinede $TiCo_2Sn$ skulle begge ha a = 6,0405(1). Det ble observert at full-Heusler og en celle som er dobling av TiCo i alle retninger har samme atomposisjoner, bare at Ti-atomene i TiCo er plassert på samme posisjoner som Ti- og Sn-atomene i $TiCo_2Sn$.

Fra SEM ble det observert at prøven består primært av to faser, en Heusler-fase og Ti_5Sn_3Co, men har også en liten mengde utfellinger av (Ti). EDS-analyse i SEM viser at sammensetningen til den primært dannede fasen med Heusler-struktur i denne prøven er $Ti_{0,38}Co_{0,45}Sn_{0,17}$. Sammensetningen til Heusler-fasen i det eutektiske området kan ikke påvises med SEM fordi krystallene er for små til å ta en god analyse.

Med disse observasjonene ble det da laget en ny modell som beskriver en mulig løselighetsområde mellom $TiCo_2Sn$ og TiCo. Modellen sier at 4b posisjonen i full-Heusler-strukturen $TiCo_2Sn$ ikke lenger er besatt kun av Sn-atomer men inneholder en tilfeldig fordeling av Sn- og Ti-atomer. Dette gir formelen $Ti_{1+x}Co_2Sn_{1-x}$. Romgruppen i denne modellen er $Fm\bar{3}m$ (romgruppe nr. 225) som er den samme som for full-Heuslere.

Denne modellen ble brukt i tilpasningen av Heusler-strukturen i prøven med sammensetning $Ti_{0,400}Co_{0,400}Sn_{0,200}$ som har blitt varmebehandling ved 700 °C. Fra Rietveld-tilpasningen ved bruk av den foreslåtte modellen ble sammensetningen til den observerte fasen med Heusler-struktur bestemt til å være $Ti_{1,4}Co_2Sn_{0,6}$.

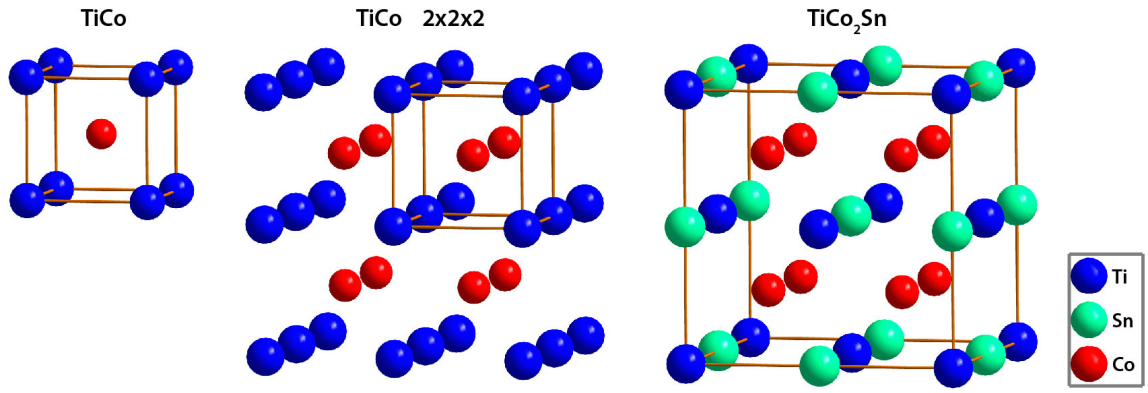


Figur 6-30: Rietveld-tilpasning på XRD-data fra prøve med sammensetning $Ti_{0,400}Co_{0,400}Sn_{0,200}$ som har vært knust for hånd og varmebehandlet ved 700 °C. FH-modellen er brukt for tilpasning av Heusler-fasen. De sterkeste Si-refleksene fra internstandard er markert med svakere farger for fremvisningens skyld.

6.7 Prøver mellom $Ti_{0,250}Co_{0,500}Sn_{0,250}$ og $Ti_{0,500}Co_{0,500}$

I litteraturen er det anslått at fasen TiCo har noen prosents utstrekning mot Sn og samtidig er det omtrent 5 % substitusjon mellom Co og Ti (Takasugi & Izumi, 1987). Det har ikke vært rapportert verken utstrekning mot lavere Sn-konsentrasjon i fasen $TiCo_2Sn$ eller større mengder Sn-substitusjon i TiCo. Disse substitusjonene ble oppdaget i denne oppgaven. En prøve med sammensetning $Ti_{0,400}Co_{0,400}Sn_{0,200}$ etter varmebehandling ved 700 °C bestod av to faser, Ti_5Sn_3Co og en fase som liknet veldig på $TiCo_{2-x}Sn$, men hadde annerledes intensiteter til refleksene enn det som hadde vært observert før i arbeidet. Det ble foreslått en modell som tillater substitusjon av Ti på Sn-posisjonen i $TiCo_2Sn$ som gir formelen $Ti_{1+x}Co_2Sn_{1-x}$. Ved bruk av denne modellen ble den observerte fasen forfinet til sammensetningen $Ti_{1,4}Co_2Sn_{0,6}$.

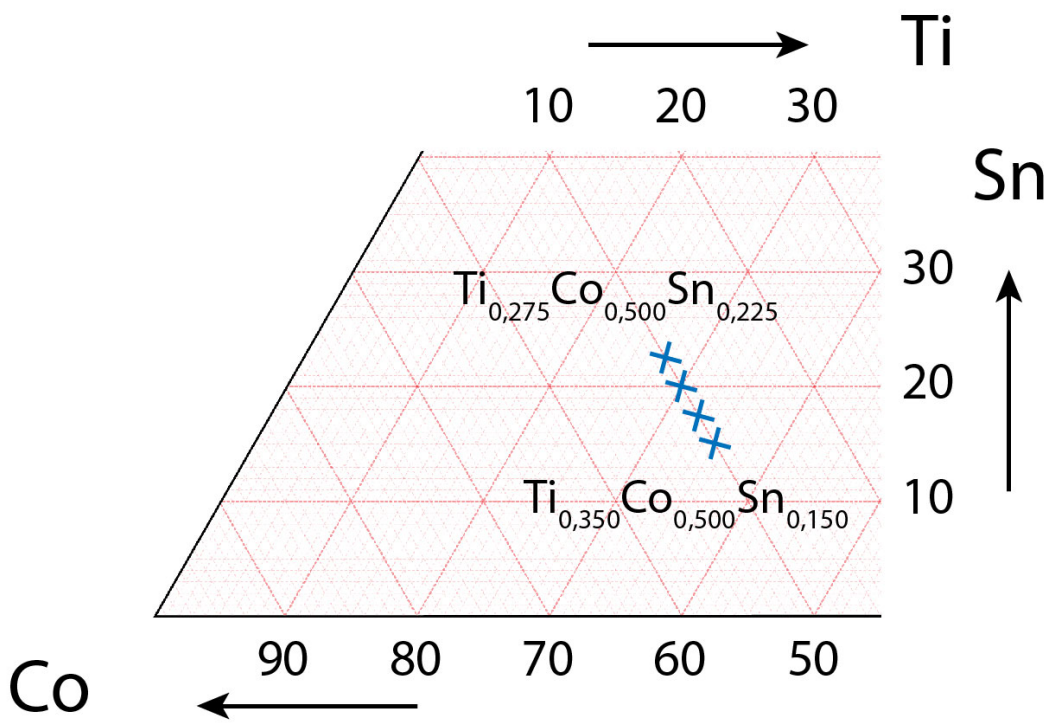
Fasen TiCo har kubisk struktur med den ene atomtypen i hjørnene og den andre atomtypen midt inne i kuben Figur 6-31. Akselengden til enhetscellen er på omtrent 3,0 Å. Hvis man tar denne enhetscellen og dobler den i alle retninger så får man en kubisk enhetscelle som har atomer på samme posisjoner som i enhetscellen til $TiCo_2Sn$ med omtrent like store akselengder.



Figur 6-31: Enhetsceller for TiCo, $TiCo_2Sn$ og enhetscellen for TiCo doblet i alle retninger (TiCo 2x2x2).

Ut i fra dette kan en foreslå at alle Sn-atomer i $TiCo_2Sn$ kan substitueres med Ti-atomer og bli TiCo. Spørsmålet er da om denne substitusjonen finner sted.

For å teste dette ble det laget en serie prøver mellom $Ti_{0,275}Co_{0,500}Sn_{0,225}$ og $Ti_{0,350}Co_{0,500}Sn_{0,150}$. Modellen som ble brukt for Rietveld-tilpasningen antar at alle posisjonene er fullstendig okkuperte. Resultater fra Rietveld-tilpasningene av XRD-data er gitt i tabellen under.



Figur 6-32: Posisjonene i fasediagrammet til prøvesammensetningene som ble laget for studie av et mulig avblandingsgap $Ti_{1+x}Co_2Sn_{1-x}$ 0,1 < *x* < 0,4.

Prøver mellom sammensetningene $Ti_{0,500}Co_{0,500}$ og $Ti_{0,350}Co_{0,500}Sn_{0,150}$ ble ikke så godt studert, men videre er det vist resultater fra prøver med sammensetningene $Ti_{0,480}Co_{0,480}Sn_{0,040}$, $Ti_{0,450}Co_{0,450}Sn_{0,100}$ og $Ti_{0,350}Co_{0,500}Sn_{0,150}$ som tyder på full blandbarhet i dette område.

6.7.1 Prøver mellom sammensetningene og $Ti_{0,350}Co_{0,500}Sn_{0,150}$ $Ti_{0,250}Co_{0,500}Sn_{0,250}$

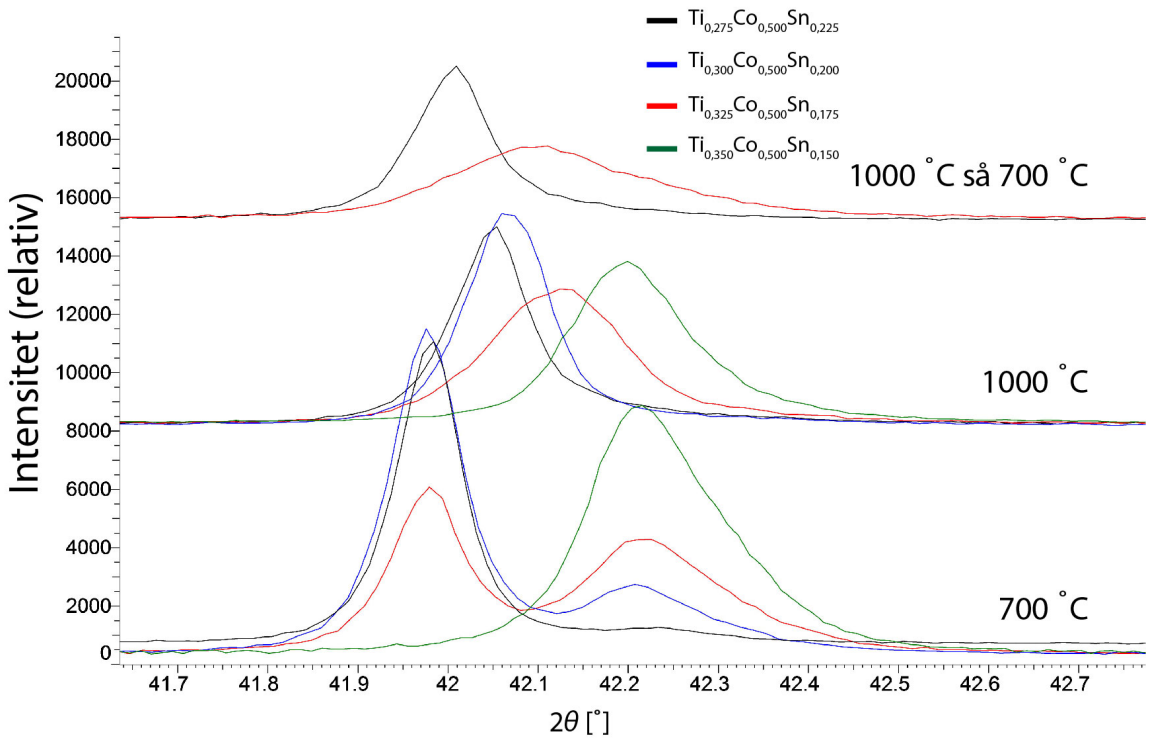
Her ble prøvesammensetningene $Ti_{0,350}Co_{0,500}Sn_{0,150}$, $Ti_{0,325}Co_{0,500}Sn_{0,175}$, $Ti_{0,300}Co_{0,500}Sn_{0,200}$ og $Ti_{0,275}Co_{0,500}Sn_{0,225}$ laget på to måter, først ved å blande sammen to pulvere med forskjellige sammensetninger og så ved å lysbuesmelte prøver med disse fire sammensetningene. De først prøvene viste at det er et mulig avblandingsgap $Ti_{1+x}Co_2Sn_{1-x}$ for $0,1 < x < 0,4$ ved 700 °C som forsvinner og gir énfase-område ved 1000 °C. De lysbuesmeltede prøvene viste ingen tydelig gap ved 700 og 800 °C, kun små skuldre som kan være antydning for et gap, og igjen énfase-områder ved 1000 °C. I disse prøvene var akselengdene for alle fire sammensetninger størst ved lavest temperatur og minket mot høyere temperaturer.

6.7.1.1 Laget ved blanding av $Ti_{0,250}Co_{0,500}Sn_{0,250}$ og $Ti_{0,350}Co_{0,500}Sn_{0,150}$

En serie prøver ble laget ved å blande pulvere med sammensetninger $Ti_{0,250}Co_{0,500}Sn_{0,250}$ ($TiCo_2Sn$) og $Ti_{0,350}Co_{0,500}Sn_{0,150}$ ($Ti_{1,4}Co_2Sn_{0,6}$). Prøvene ble først varmebehandlet ved 700 °C i 7 dager og så gitt en ytterligere varmebehandling ved 1000 °C i 5 dager.

Prøvesammensetning	Fase 1			Fase 2		
	a (Å)	Sn	%	*a* (Å)	Sn	%
$Ti_{0,275}Co_{0,500}Sn_{0,225}$	6,082(1)	$Ti_{1,00}Co_{2,00}Sn_{1,00}$	80(1)	6,047(1)	$Ti_{1,34}Co_{2,00}Sn_{0,66}$	20(1)
$Ti_{0,300}Co_{0,500}Sn_{0,200}$	6,082(1)	$Ti_{1,00}Co_{2,00}Sn_{1,00}$	70(1)	6,050(1)	$Ti_{1,45}Co_{2,00}Sn_{0,55}$	30(1)
$Ti_{0,325}Co_{0,500}Sn_{0,175}$	6,082(1)	$Ti_{1,00}Co_{2,00}Sn_{1,00}$	40(2)	6,046(1)	$Ti_{1,33}Co_{2,00}Sn_{0,57}$	60(2)
$Ti_{0,350}Co_{0,500}Sn_{0,150}$	6,035(1)	$Ti_{1,60}Co_{2,00}Sn_{0,40}$	15(2)	6,050(1)	$Ti_{1,45}Co_{2,00}Sn_{0,55}$	85(2)

Tabell 6-22: Innveide prøvesammensetninger fra pulver, tempret ved 700 °C i 7 dager. Kolonnene viser fra GSAS: akselengde *a*, mengde Sn på Sn-posisjonen og %-andelen av de to adskilte fasene i prøvene.



Figur 6-33: Prøvene laget ved sammenblanding av to pulvere. Sammensetningene er $Ti_{0,275}Co_{0,500}Sn_{0,225}$ (svart), $Ti_{0,300}Co_{0,500}Sn_{0,200}$ (blå), $Ti_{0,325}Co_{0,500}Sn_{0,175}$ (rød) og $Ti_{0,350}Co_{0,500}Sn_{0,150}$ (grønn) etter varmebehandling ved 700 °C, 1000 °C og så de ved 1000 °C tatt ned til 800 °C. Utsnitt av røntgendiffraktogrammer.

Etter varmebehandling ved 700 °C er det observert veldefinerte doble reflekser for alle disse prøvene unntatt $Ti_{0,350}Co_{0,500}Sn_{0,150}$ som likner mer på en skulder (Tabell 6-22). Disse er videre kalt for fase 1 og fase 2. To fasesammensetninger skiller seg ut her, $TiCo_2Sn$ med akselengden på 6,082 Å og $Ti_{1,4}Co_2Sn_{0,6}$ med akselengde på omtrent 6,05 Å. Mengden av disse tydelig adskilte fasene varierer systematisk; det er mest av fasen $TiCo_2Sn$ i prøver med sammensetning nærmest $Ti_{0,250}Co_{0,500}Sn_{0,250}$ og mindre av fasen $TiCo_2Sn$ i prøver med sammensetning lengst unna $Ti_{0,250}Co_{0,500}Sn_{0,250}$. Ut i fra dette antas det at det finnes et tofaseområde mellom $Ti_{0,250}Co_{0,500}Sn_{0,250}$ og $Ti_{0,350}Co_{0,500}Sn_{0,150}$ ved 700 °C.

Det neste steget er da å varmebehandle det samme pulveret ved en høyere temperatur for å se om prøvene kommer til en enfaseområde. Disse prøvene ble varmebehandlet ved 1000 °C i 5 dager. Prøvene var de samme for å være sikker på at prøvesammensetningen bevares.

Prøvesammensetning	Fase 1			Fase 2		
	a (Å)	Sn	%	*a* (Å)	Sn	%
$Ti_{0,275}Co_{0,500}Sn_{0,225}$	6,072(1)	$Ti_{1,00}Co_{2,00}Sn_{1,00}$	80	6,061(2)	$Ti_{1,43}Co_{2,00}Sn_{0,57}$	20
$Ti_{0,300}Co_{0,500}Sn_{0,200}$	6,070(1)	$Ti_{1,00}Co_{2,00}Sn_{1,00}$	70	6,060(2)	$Ti_{1,50}Co_{2,00}Sn_{0,50}$	30
$Ti_{0,325}Co_{0,500}Sn_{0,175}$	6,063(1)	$Ti_{1,12}Co_{2,00}Sn_{0,84}$	70	6,049(2)	$Ti_{1,20}Co_{2,00}Sn_{0,80}$	30
$Ti_{0,350}Co_{0,500}Sn_{0,150}$	6,052(1)	$Ti_{1,34}Co_{2,00}Sn_{0,66}$	70	6,039(2)	$Ti_{1,54}Co_{2,00}Sn_{0,46}$	30

Tabell 6-23: Innveide prøvesammensetninger fra pulver, tempret først ved 700 °C i 7 dager og så ved 1000 °C i 5 dager. Kolonnene viser fra GSAS: akselengde *a*, mengde Sn på Sn-posisjonen og %-andelen av de to adskilte fasene i prøvene.

Etter varmebehandling ved 1000 °C i 5 dager er det kun enkelttopper med svake skuldre mot en mindre akselengde (Tabell 6-23). Prøvene $Ti_{0,275}Co_{0,500}Sn_{0,225}$ og $Ti_{0,300}Co_{0,500}Sn_{0,200}$ består nå av fase med sammensetning $TiCo_2Sn$ med a = 6,071(1) Å og en skulder som er en fase med lavere Sn-innhold. Prøven $Ti_{0,325}Co_{0,500}Sn_{0,175}$ består av fase med sammensetning $Ti_{1,2}Co_2Sn_{0,8}$ med a = 6,063(1) Å og prøven $Ti_{0,350}Co_{0,500}Sn_{0,150}$ består av $Ti_{1,4}Co_2Sn_{0,6}$ med en skulder mot mindre akselengde.

Ut i fra disse resultatene er det mulig å anta at tofaseområdet lukker seg mellom 700 og 1000 °C, siden ved 1000 °C er kun enkeltreflekser observert ved XRD. For å undersøke dette bedre ble det videre lysbuesmeltet prøver med de fire sammensetningene i stede for å lage dem ved å blande sammen to pulvere, slik det ble gjort i dette delkapittelet. Disse lysbuesmeltede prøvene ga overaskende resultater.

6.7.1.2 Laget ved lysbuesmelting av de ønskede sammensetningene

Det ble lysbuesmeltet prøver med disse fire sammensetningene som ble videre kulemøllet. Varmebehandling av disse prøvene ga resultater som ikke er like med resultater hvor prøvene ble laget ved sammenblanding av to ulike utgangssammensetninger som er beskrevet i det forrige kapittelet.

Etter varmebehandling ved 700 °C i 7 dager ble det observert kun enkeltreflekser med skuldre (Tabell 6-24). Disse observasjonene for seg selv tyder på at det er fullstendig løselighet for $Ti_{1+x}Co_2Sn_{1-x}$ ved 700 °C, men dette er i motsigelse med forrige observasjoner hvor det var doble reflekser ved disse sammensetningene og denne temperaturen. Ved nøyere inspeksjon av dataene kan det bemerkes at $Ti_{0,275}Co_{0,500}Sn_{0,225}$ har en tydelig skulder mot lavere celle mens $Ti_{0,350}Co_{0,500}Sn_{0,150}$ har en skulder mot høyere celle. Dette kan være en antydning på at prøvene ikke er i likevekt og at der er egentlig på vei til å splitte seg.

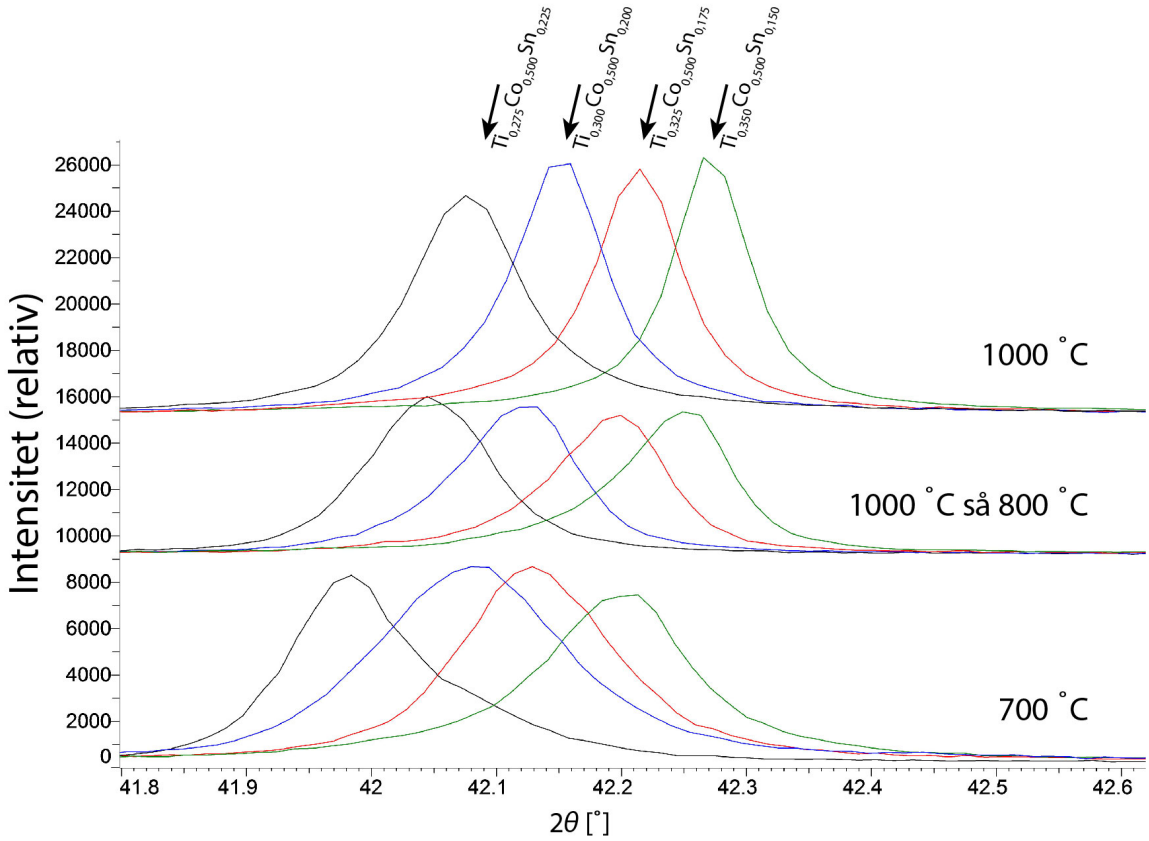
Prøvesammensetning	Fase 1			Fase 2		
	a (Å)	Sammensetning	wt.%	*a* (Å)	Sammensetning	wt.%
$Ti_{0,275}Co_{0,500}Sn_{0,225}$	6,082(1)	$Ti_{1,00}Co_{2,00}Sn_{1,00}$	50	6,072(1)	$Ti_{1,22}Co_{2,00}Sn_{0,78}$	50
$Ti_{0,300}Co_{0,500}Sn_{0,200}$	6,067(1)	$Ti_{1,13}Co_{2,00}Sn_{0,87}$	80	6,058(1)	$Ti_{1,32}Co_{2,00}Sn_{0,68}$	20
$Ti_{0,325}Co_{0,500}Sn_{0,175}$	6,061(1)	$Ti_{1,28}Co_{2,00}Sn_{0,72}$	90	6,047(2)	$Ti_{1,34}Co_{2,00}Sn_{0,66}$	10
$Ti_{0,350}Co_{0,500}Sn_{0,150}$	6,055(1)	$Ti_{1,32}Co_{2,00}Sn_{0,68}$	35	6,050(1)	$Ti_{1,46}Co_{2,00}Sn_{0,54}$	65

Tabell 6-24: Prøvesammensetninger fra lysbue, kulemøllet og så tempret ved 700 °C i 7 dager. Kolonnene viser fra GSAS: akselengde *a*, mengde Sn på Sn-posisjonen og mengde i wt.% av de to adskilte fasene i prøvene.

De kulemøllede prøvene ble varmebehandlet ved 1000 °C i 1 dag (24 timer). Resultatet var symmetriske reflekser uten doble topper eller skuldre, men akselengdene for disse fasene var lavere enn ved 700 °C.

Prøvesammensetning	Fase 1			Fase 2		
	a (Å)	Sammensetning	wt.%	*a* (Å)	Sammensetning	wt.%
$Ti_{0,275}Co_{0,500}Sn_{0,225}$	6,069(1)	$Ti_{1,05}Co_{2,00}Sn_{0,95}$	100	-	-	-
$Ti_{0,300}Co_{0,500}Sn_{0,200}$	6,059(1)	$Ti_{1,07}Co_{2,00}Sn_{0,93}$	100	-	-	-
$Ti_{0,325}Co_{0,500}Sn_{0,175}$	6,051(1)	$Ti_{1,09}Co_{2,00}Sn_{0,91}$	100	-	-	-
$Ti_{0,350}Co_{0,500}Sn_{0,150}$	6,043(1)	$Ti_{1,11}Co_{2,00}Sn_{0,89}$	100	-	-	-

Tabell 6-25: Prøvesammensetninger fra lysbue, kulemøllet og så tempret ved 1000 °C i 1 dager. Kolonnene viser fra GSAS: akselengde *a*, mengde Sn på Sn-posisjonen og mengde i wt.% av de to adskilte fasene i prøvene.



Figur 6-34: De kulemøllede prøvene $Ti_{0,275}Co_{0,500}Sn_{0,225}$, $Ti_{0,300}Co_{0,500}Sn_{0,200}$, $Ti_{0,325}Co_{0,500}Sn_{0,175}$ og $Ti_{0,350}Co_{0,500}Sn_{0,150}$ etter varmebehandling ved 700 °C, 1000 °C og så de ved 1000 °C tatt ned til 800 °C. Utsnitt av røntgendiffraktogrammer.

Nå er det da et spørsmål om det finnes noe gap i løselighetsområdet $Ti_{1+x}Co_2Sn_{1-x}$ under 1000 °C eller ikke. Det ble antatt at de kulemøllede prøvene etter 7 dager ved 700 °C ikke representerte likevekt og var på vei til å splittes. Hvis 7 dager ikke var nok så måtte de ha ligget i ovn i mye lenger tid. Dermed ble det testet 800 °C i stede for 700 °C. De kulemøllede prøvene som var ved 1000 °C ble så varmebehandlet ved 800 °C i 10 dager. I disse prøvene ble det igjen observert skuldre som fulgte akkurat samme trenden som 700 °C-prøvene. Dermed ble det antatt at disse prøvene ved 800 °C nådde sin likevektstilstand og at prøvene ved 700 °C også nådde sin likevektstilstand.

For de kulemøllede prøvene med antatt likevekt er akselengdene for 1000 °C-prøvene mindre enn for 800 °C-prøvene, og disse er igjen mindre enn for 700 °C-prøvene. Forsøkene ble gjentatt på de kulemøllede prøvene med sammensetning $Ti_{0,350}Co_{0,500}Sn_{0,150}$. Den som var ved 800 °C ble igjen tatt til 1000 °C og viste den samme trenden, akselengden ved 1000 °C er mindre enn ved 800 °C. Den prøven som var ved 700 °C ble også tatt til 1000 °C og viste akkurat samme strend, mindre akselengde ved 1000 °C enn ved 700 °C.

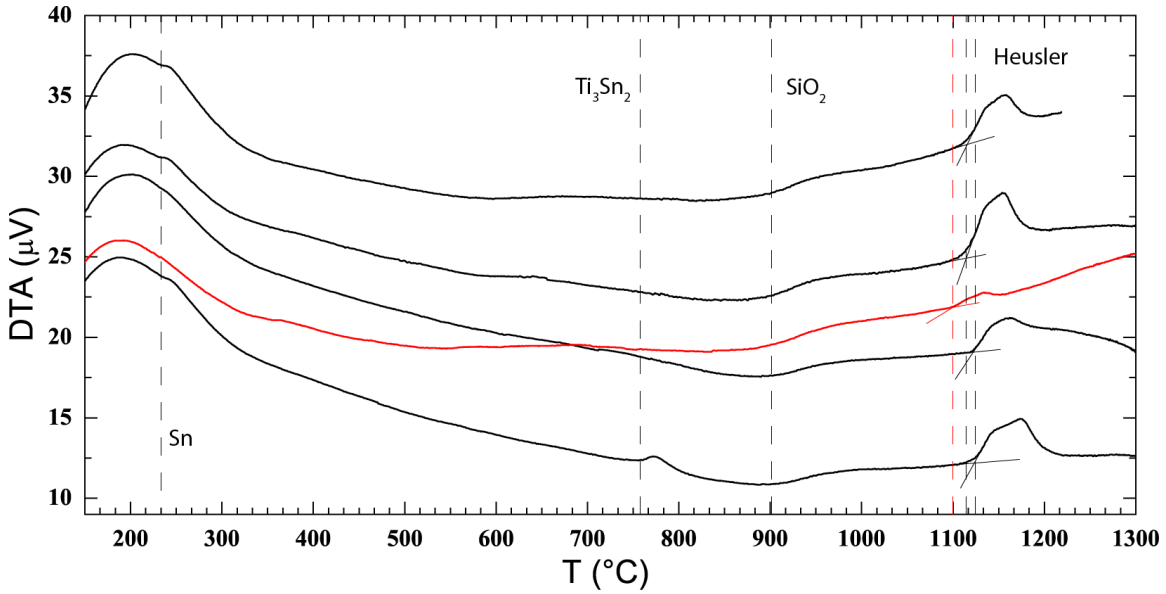
Her ble forsøkene på dette område av løselighetsområdet stoppet.

6.8 Andre ting gjort i dette systemet

Flere teknikker har blitt brukt i denne oppgaven enn det som har vært nevnt tidligere i resultatene. DTA ble brukt for bestemmelse av smeltepunkter for faser med Heusler-struktur i noen av de varmebehandlete prøvene. En prøve med sammensetning $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$ ble studert i TEM med EDS og avbildning.

6.8.1 DTA

Smeltepunkter for disse Heusler-fasene ligger ganske høyt i temperatur, over 1000 °C. Dette er en relativt høy temperatur for de vanlige DTA instrumentene. Det ble brukt et gammelt instrument som er utstyrt med en platinaovn som kan varmes opp til 1500 °C. Instrumentet har ikke godt oppsett for kontrollert atmosfære, kun en svært lite tett tilkobling av argon ved hjelp av plastslanger. Siden dette er metaller og temperaturen er såpass høy så må det være svært god kontroll på oksygen under analysen. Det beste som kunne gjøres var å lukke prøvene i kvartsglassampuller for å avgrense de fra ikke fullt så kontrollerte omgivelser. Av den grunn var prøvemassen begrenset og dermed var DTA-signalene relativt svake. Analysen ble gjort med gjennomløpende argon (99,999 %). Prøvene var kulemøllet. Oppvarming og avkjølingshastighet var 20 K/min og prøvemassen var mellom 80 og 100 mg. Analysen ble kjørt en gang til 1300 °C for en prøve. Prøver virker å reagere med ampullen i smeltet tilstand og etter kjøringer er det funnet Si-holdige faser sammen med Ti, Co, Sn og O. Prøvene blir også blåfarget. Av den grunn er kun det første smeltepunktet relevant fordi kun det vil i så fall representere prøven med den gitte startsammensetningen varmebehandlet ved den gitte temperaturen. Det antas at Heusler-fasene ikke endret sin under oppvarmingen siden det tok kun omtrent en time for kjøringen å komme fra romtemperatur til smeltepunkt.



Figur 6-35: DTA-signale fra fire kulemøllede prøver med sammensetning $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$ etter varmebehandling ved 700 °C (svart) og en kullemøllet prøve med sammensetning $Ti_{0,250}Co_{0,500}Sn_{0,250}$ etter varmebehandling ved 700 °C.

Fire prøver med sammensetning $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$ og en prøve med sammensetning $Ti_{0,250}Co_{0,500}Sn_{0,250}$ ble analysert med DTA. Alle disse er kulemøllet og varmebehandlet ved 700 °C. Smeltepunkt til fasene med Heusler-struktur er litt over 1100 °C. To prøver med sammensetning $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$ begynte å smelte ved 1115 °C og to ved 1125 °C. Prøven med sammensetning $Ti_{0,250}Co_{0,500}Sn_{0,250}$ begynte å smelte ved 1100 °C. Omtrent ved 900 °C ser vi en faseomvandling i kvartsglass. Ved 750 °C er det i en av prøvene observert en endoterm reaksjon som muligens kan knyttes til fasen Ti_3Sn_2. Ved omtrent 230 °C er det observert smelting av (Sn) i prøvene med sammensetning $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$.

6.8.2 TEM

En studie med TEM har blitt utført på en kulemøllet varmebehandlet ved 700 °C prøve med sammensetning $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$. Målet med denne korte studien var å se på Heusler-fasen langs bestemte retninger for å se om det var noe substitusjoner. Dette skulle gjøres med EDS i STEM-modus hvor oppløsningen er god nok for å se langs en og en atomkolonne. Problemstillingen var for kompleks i forhold til den korte tiden var satt av til disse eksperimentene. Samtidig har det blitt tatt noen bilder og EDS analyser på grenseflater av de observerte kornene.

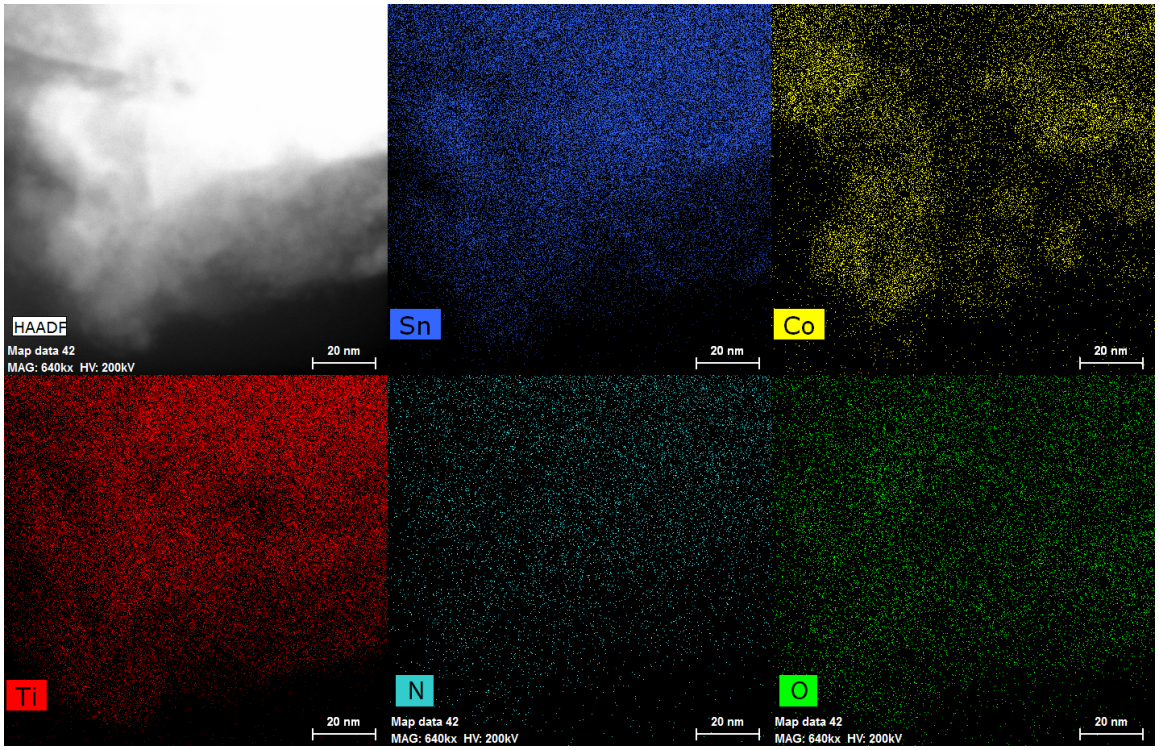
Prøvene ble preparert ved å knuse kulemøllet og varmebehandlet pulver i etanol og så var de minste og letteste partiklene overført på en kobber-grid for TEM. Dette ble gjort ved å la parkilene falle ned i etanol og så plukke noen dråper av etanol fra toppen av begeret som også inneholdt den fineste fraksjonen av partiklene. Prøvene med denne sammensetningen er ikke énfase. Disse består i nesten en fjerdedel av andre faser som kan hende er enklere å knuse og dermed enklere å få over på kobber-grid enn den fasen som er mest interessert i. I tillegg vil det skje agglomerering mellom de ulike partiklene og dermed kan det noen ganger være veldig vanskelig å finne partikler som er énkrystaller, er tynne nok og har ønsket sammensetning, og i vårt tilfelle også med rett orientering.

EDS-analyse på en kanter av to korn er presentert i videre. Data fra korn 1 er presentert i Tabell 6-26, Figur 6-36 og Figur 6-37. Data fra korn 2 i Tabell 6-27, Figur 6-38 og Figur 6-39. En vesentlig del oksygen og nitrogen er observert på kanten av begge kornene. I korn 2 er Ti tydelig knyttet mot oksygen og nitrogen, mens Co og Sn er ikke observert sammen med store mengder O eller N.

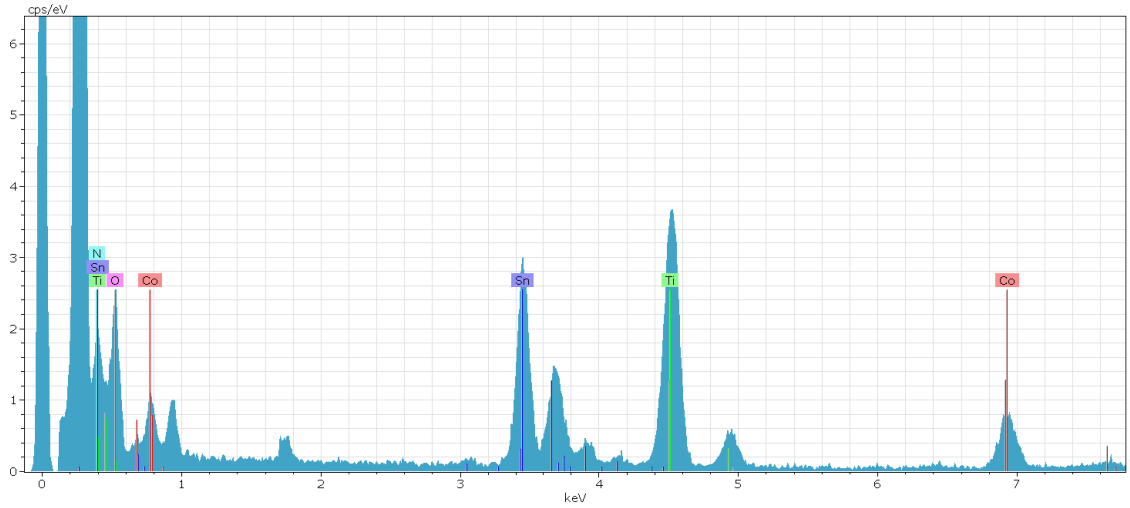
En kant på omtrent 10 nm er observert i alle kornene.

```
Spectrum: 1
El AN  Series  unn. C norm. C Atom. C Error (1 Sigma)
               [wt.%]  [wt.%]  [at.%]          [wt.%]
-----------------------------------------------------
Ti 22 K-series  27.84   27.84   32.03            0.91
O  8  K-series   7.49    7.49   25.80            0.29
Sn 50 L-series  53.89   53.89   25.01            5.46
N  7  K-series   2.36    2.36    9.30            0.14
Co 27 K-series   8.42    8.42    7.87            0.34
-----------------------------------------------------
        Total: 100.00  100.00  100.00
```

Tabell 6-26: Sammensetningsanalyse på korn 1 av området som er vist i Figur 6-36. Tatt med EDS i TEM på en prøve med Ti, Co og Sn.



Figur 6-36: Grunnstoff-kart tatt med EDS i TEM på korn 1.

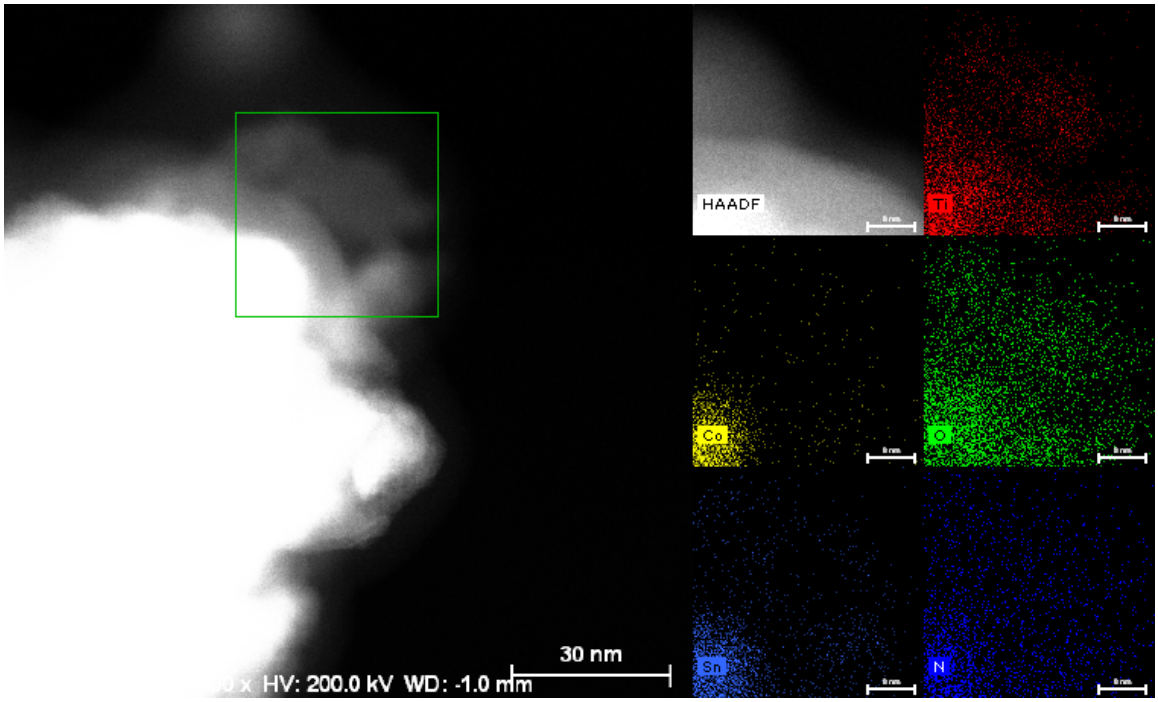


Figur 6-37: EDS-spekteret fra korn 1.

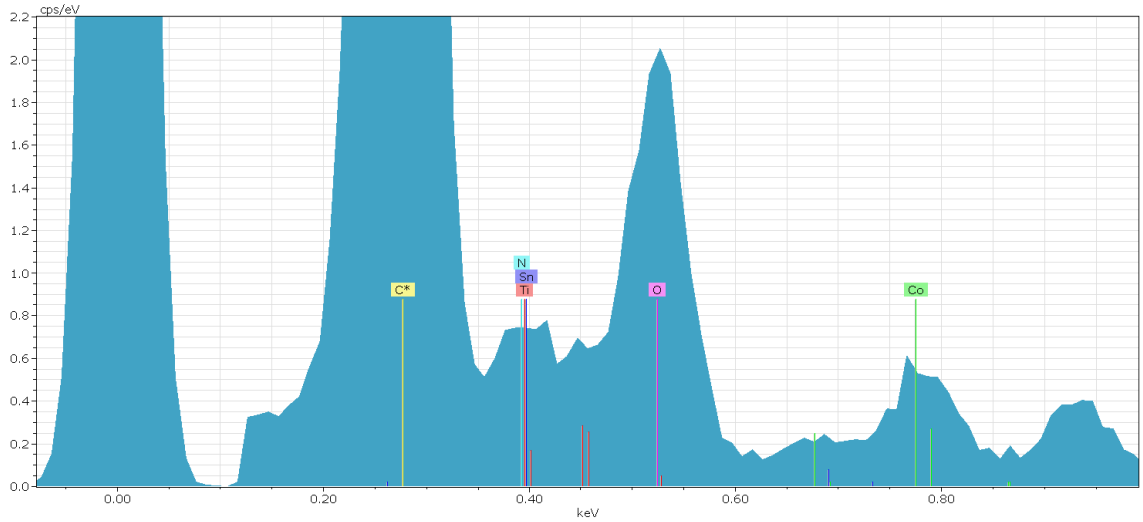
Spectrum: 1

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
O	8	K-series	19.50	19.50	49.86	0.69
Ti	22	K-series	28.50	28.50	24.35	0.97
Sn	50	L-series	38.23	38.23	13.17	3.93
Co	27	K-series	12.39	12.39	8.60	0.50
N	7	K-series	1.38	1.38	4.02	0.13
		Total:	100.00	100.00	100.00	

Tabell 6-27: Sammensetningsanalyse på korn 2 av området som er vist i Figur 6-38. Tatt med EDS i TEM på en prøve med Ti, Co og Sn.



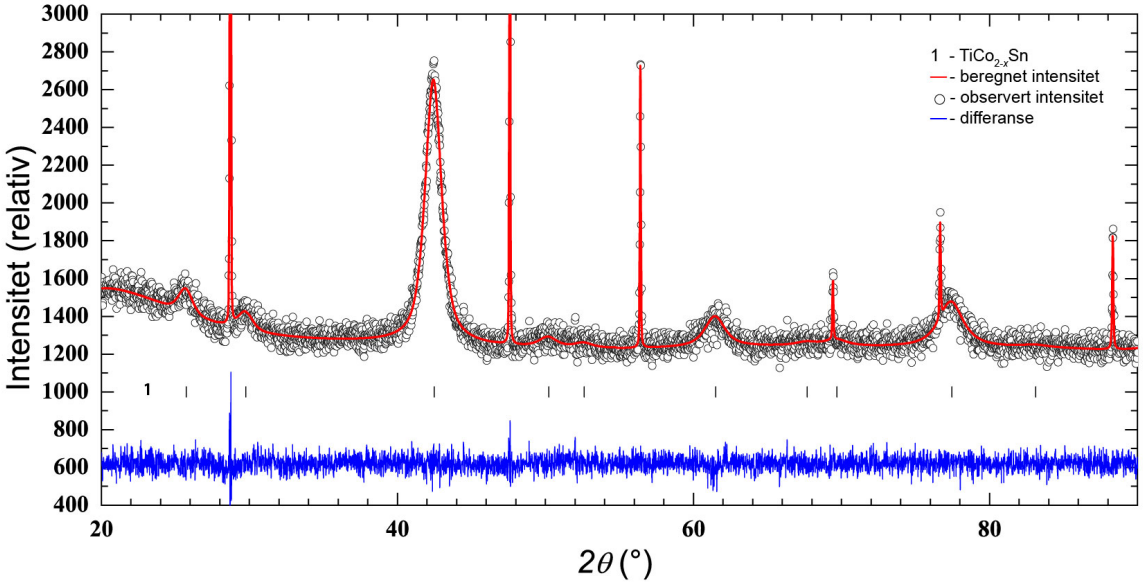
Figur 6-38: Grunnstoff-kart tatt med EDS i TEM på korn 2.



Figur 6-39: EDS-spekteret fra korn 2.

6.8.3 Syntese via mekanisk legering og pulverreaksjon i kvartsglass

Mekanisk legering var suksessfull også i denne prøven mens varmebehandling av grunnstoffer i pulverform (omtrent 40 µm partikler) ved 850 °C i 10 dager resulterte i duktile klumper som tydeligvis ikke var i likevektstilstand.



Figur 6-40: NbFeSb preparert ved mekanisk legering. Støkiometrisk mengde 1:1:1 av grunnstoffene i pulverform ble kulemøllet i stålbeger i 150 timer.

6.8.4 Liste over noen av prøver som ble laget men ikke nevnt tidligere

Flere prøvesammensetninger har blitt laget men ikke nevnt i resultatene. Her er en liste av flere sammensetninger som ble laget ved sammenblanding av kulemøllede pulvere og varmebehandlet ved 700 °C i mellom 7 og 14 dager. Alle disse sammensetningene har lavere mengde Sn enn Ti. Mange av disse prøvene hadde for mange variable som skulle forfines i samtidig og dermed var disse prøvene for vanskelige til å tolkes i denne oppgaven. Noen av observasjonene fra disse prøvene er brukt videre for det presenterte fasediagrammet.

Prøve	Fase #	Sammensetning	Mengde (wt.%)	*a* (Å)	Kommentar
$Ti_{0,350}Co_{0,350}Sn_{0,300}$	1	$TiCo_{1,55}Sn$	85	5,9979(1)	
	2	Ti_6Sn_5 (rt)	15	-	
$Ti_{0,450}Co_{0,450}Sn_{0,100}$	1	$Ti_{1,7}Co_{2,0}Sn_{0,3}$	90	6,0223(1)	
	2	Ti_5Sn_3Co	10	-	
$Ti_{0,350}Co_{0,400}Sn_{0,250}$	1	$TiCo_{1,6}Sn$	70	6,0008(1)	
	2	$TiCo_{1,7}Sn$	12	6,0248(1)	
	3	Ti_6Sn_5 (rt)	8	-	
$Ti_{0,350}Co_{0,450}Sn_{0,200}$	1	$Ti_{1,5}Co_{1,65}Sn_{0,5}$	60	6,0338(1)	1
	2	$TiCo_{1,5}Sn$	35	6,005(1)	
	3	Ti_5Sn_3Co	5	-	
$Ti_{0,350}Co_{0,550}Sn_{0,100}$	1	$Ti_{1,5}Co_{2,0}Sn_{0,5}$	70	6,0264(1)	
	2	$Ti_{1,3}Co_{2,0}Sn_{0,7}$	7	6,056(1)	
	3	$TiCo_{1,5}Sn$	3	6,005(1)	
	4	$ToCo_2$	20	6,7130(1)	
$Ti_{0,275}Co_{0,488}Sn_{0,238}$	1	$TiCo_2Sn$	95	6,0787(1)	
	2	$TiCo_{1,7}Sn$	5	6,02(1)	
$Ti_{0,301}Co_{0,423}Sn_{0,276}$	1	$TiCo_{1,6}Sn$	96	6,0080(1)	
	2	β-Sn	4	-	
$Ti_{0,334}Co_{0,408}Sn_{0,259}$	1	$TiCo_{1,55}Sn$	85	6,0011(1)	
	2	$TiCo_{1,8}Sn$	7	6,03(1)	
	3	Ti_6Sn_5 (rt)	8	-	
$Ti_{0,292}Co_{0,432}Sn_{0,277}$	1	$TiCo_{1,7}Sn$	97	6,0235(1)	
	2	β-Sn	3	-	

$Ti_{0,318}Co_{0,390}Sn_{0,288}$	1	$TiCo_{1,55}Sn$	88	5,9994(1)	
	2	$TiCo_{1,6}Sn$	5	6,003(1)	
	3	Ti_6Sn_5 (rt)	5	-	
	4	β-Sn	2	-	
$Ti_{0,300}Co_{0,475}Sn_{0,225}$	1	$TiCo_{1,8}Sn$	50	6,06(1)	2
	2	$TiCo_{1,7}Sn$	30	6,01(1)	
	3	$Ti_{1,5}Co_{2,0}Sn_{0,5}$	20	6,03(1)	
$Ti_{0,318}Co_{0,440}Sn_{0,243}$	1	$TiCo_{1,6}Sn$	93	6,0045(1)	
	2	$TiCo_{1,8}Sn$	7	6,022	1
$Ti_{0,318}Co_{0,415}Sn_{0,268}$	1	$TiCo_{1,55}Sn$	93	5,9993(1)	
	2	$TiCo_{1,7}Sn$	5	6,001(1)	
	3	Ti_6Sn_5 (rt)	2	-	
$Ti_{0,294}Co_{0,425}Sn_{0,282}$	1	$TiCo_{1,7}Sn$	96	6,0197(1)	
	2	β-Sn	4	-	

Tabell 6-28: Liste over prøver som har vært laget i området med mer Ti enn Sn. Tabellen viser antall faser i prøven, deres sammensetning, mengde og akselengde. Prøvene ble varmebehandlet ved 700 °C i minst 7 dager. Prøvene ble enten lysbuesmeltet med denne sammensetningen eller laget ved sammenblanding av prøver med forskjellige sammensetninger (Tabell 3-3 lister prøvene som ble laget med lysbuesmelter).

1) Usikker fasesammensetning
2) Svært usikker fasesammensetning

7. Diskusjon

7.1 NbFeSb

Det er ikke enkelt å lage homogene prøver med sammensetning NbFeSb ved lysbuesmelting. Av de seks prøvene som ble laget var de tre av dem veldig inhomogene mens tre andre var mer eller mindre homogene. De tre første ble laget ved sammensmelting av grunnstoffene i bulk-form. Her var det store områder i den størknede prøven som var rike på niob mens resten av disse prøvene var dermed fattigere på niob. Disse niob-rike områdene var duktile og kunne ikke knuses. De tre andre prøvene som ble laget ved sammenblanding av jern–niob og jern–antimon (prøvene 20-80, 30-80 og 40-60) viste ingen tydelige inhomogenitetsområder på et kuttet snitt, men ved knusing var det fortsatt duktile niob-rike klumper. Disse klumpene var mye mindre i volum enn de som var i de direktesmeltede prøvene. Ved dette kan det antas at den knusbare delen av prøven var nærmere den støkiometriske sammensetningen NbFeSb i prøvene 20-80, 30-80 og 40-60 enn i de tre sammensmeltede prøvene.

Den knusbare delen av alle de seks prøvene var fortsatt fattig på niob. Hvis vi nå antar at kun den støkiometriske halv-Heusleren NbFeSb er stabil uten noe som helst substitusjoner så skal det i følge resonnementet være mer av fasen NbFeSb i prøvene 20-80, 30-80 og 40-60 enn i de sammensmeltede prøvene, siden mer av niob i disse prøvene hadde dannet knusbare faser. Og slik er de eksperimentelle observasjonene, etter varmebehandling er det mer av NbFeSb i prøvene 20-80, 30-80 og 40-60 enn det er i de sammensmeltede prøvene.

Den knusbare delen av prøvene laget ved direkte sammensmelting av grunnstoffene bestod sammen med NbFeSb av $NbSb_2$ og FeSb. Den var altså rikere på Sb. Den ikke knusbare delen var rikere på Nb. Da betyr det at et sted må det samles like mye Fe.

Rietveld-forfiningen fra en slik varmebehandlet prøve (Figur 5-7) viser at det er mer Fe i halv-Heusleren enn 33,3 at.% når den forfines med en substitusjonsmodell som tillater

substitusjon av Fe på Nb- og Sb-posisjonene 4a og 4b. Den resulterende formelenheten er forfinet til $Nb_{0,82}Fe_{1,14}Sb_{1,04}$. Her er det et tydelig overskudd av Fe i fasen. Mengden Sb kan antas å være 33,3 at.% innen usikkerheten. Dette stemmer med tidligere nevnte observasjoner som sier at et sted i prøven skal det være mer jern, og dette stedet er halv-Heusleren. Forskjellen i tilpasningene med og uten substitusjonsmodellen (altså mellom $Nb_{0,82}Fe_{1,14}Sb_{1,04}$ og NbFeSb) er relativt liten (R_{wp} 9,68% og 9,86%), men disse observasjonene er i samsvar med observasjonene til Lomnitska (2008) om at NbFeSb ikke er støkiometrisk 1:1:1.

I prøvene 20-80, 30-80 og 40-60 er forskjellen i R_{wp} mellom tilpasningene med og uten substitusjonsmodellen enda mindre. Prøve 20-80 skiller seg ut blant disse ved å ha størst mulig endring i sammensetning fra den støkiometriske 1:1:1. Den tilpassede sammensetningen er $Nb_{0,90}Fe_{1,20}Sb_{0,90}$. Halv-Heuslerne i prøvene 30-80 og 40-60 har sammensetningene henholdsvis $Nb_{0,97}Fe_{1,12}Sb_{0,91}$ og $Nb_{0,96}Fe_{1,12}Sb_{0,92}$. Disse prøvene inneholder faser som består av både Nb, Fe og Sb, og dermed er det vanskelig å si om den knusbare delen av disse prøvene er rik på Fe. De er i hvert fall Nb-fattige siden duktile klumper med Nb ble tatt ut av prøven.

De observerte akselengdene etter varmebehandling ved 850 °C er i overenstemmelse med a = 5,9500(7) Å fra Melnyk *et al.* (2000) med sammensetning NbFeSb etter varmebehandling ved 800 °C og a = 5,9512(9) Å fra Lonitska (2008) med sammensetning $Nb_{0,9}Fe_{1,2}Sb_{0,9}$ etter varmebehandling ved 597 °C. Akselengdene til de observerte fasene er har samme verdi, 5,9500(3) Å, men de tilpassede sammensetningene er så pass forskjellige at det burde ha utslag i akselengdene. I stede har fasene $Nb_{0,90}Fe_{1,20}Sb_{0,90}$ og $Nb_{0,96}Fe_{1,12}Sb_{0,92}$ like store enhetsceller.

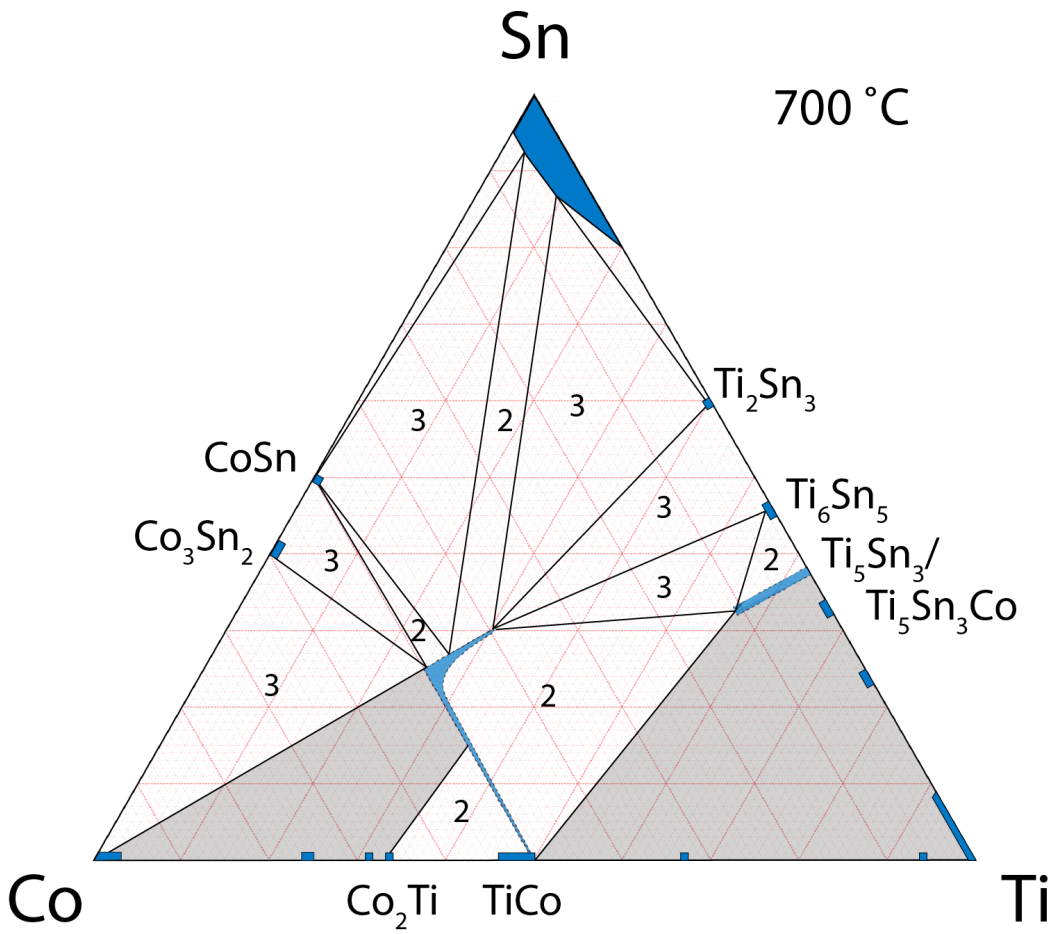
Siden akselengdene ikke forandrer seg for de forskjellige forfinede sammensetningene, og med tanke på en svært liten forskjell i R_{wp} kan det settes spørsmålstegn ved substitusjonen av Fe på 4a og 4b.

I alt så har syntesen av NbFeSb vært vellykket i denne oppgaven. Synteseveien hvor det først lages prøver fra binære systemer Fe–Sb og Fe–Nb, som så knuses og blandes sammen, har vært mest suksessfull av de synteseveiene som ble utprøvd. Disse prøvene besto av opp til 95(1) at.% NbFeSb.

7.2 Ti–Co–Sn-systemet

Arbeidet på dette systemet har vært så omfattende at jeg har grunnlag for å presentere et forslag til fasediagram Ti–Co–Sn ved 700 °C som fokuserer på løselighetsområdet rundt Heusler-fasene. Jeg velger å presentere fasediagrammet først og så diskutere om hvorfor det er presentert slik som det ble gjort.

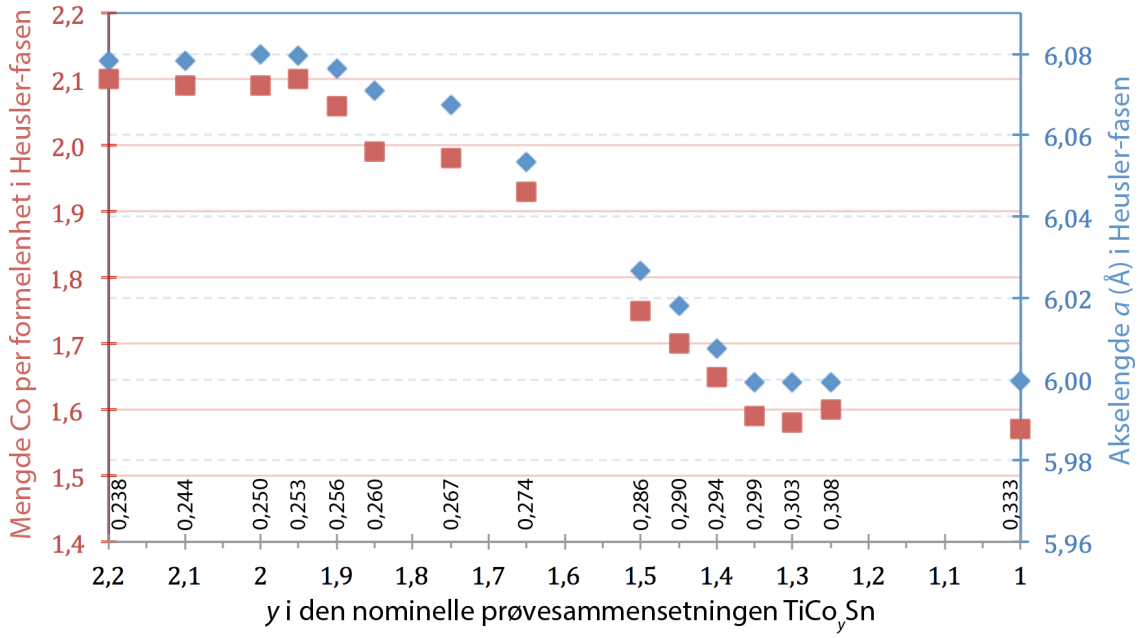
7.2.1 Isotermt snitt ved 700 °C for Ti–Co–Sn-systemet



Figur 7-1: Forslag til isotermt snitt ved 700 °C i Ti–Co–Sn-systemet.

7.2.2 Om halv-Heusleren i dette systemet

Resultater i dette arbeidet entydig utelukker at fase med Heusler-struktur og sammensetningen TiCoSn i område mellom 500 og 1000 °C er stabil. Problemstillingen illustreres best med følgende figur:

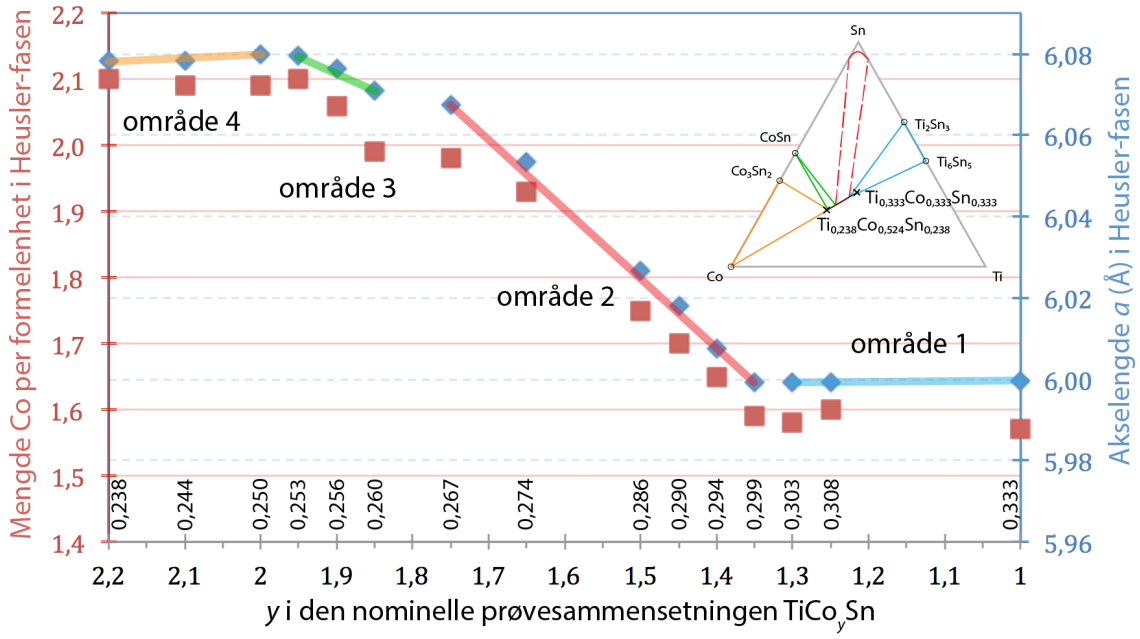


Figur 7-2: Grafisk fremstilling av Tabell 6-21 som viser ulike prøvesammensetninger etter varmebehandling ved 700 °C. X-aksen viser prøvesammensetning mellom $Ti_{0,238}Co_{0,524}Sn_{0,238}$ (vist som 0,238 og $TiCo_{2,2}Sn$ i figuren) og $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$ (vist som 0,333 og TiCoSn i figuren), y-aksen til venstre (rød) viser tilpasset mengde Co per formelenhet og y-aksen til høyre (blå) viser tilpasset akselengde *a* (Å) til fasen med Heusler-struktur i den gitte prøven.

Denne figuren viser hvordan akselengden og mengden Co i faser med Heusler-strukturen varierer med mengden Co i prøven langs den kvasi-binære utstrekningen mellom $Ti_{0,238}Co_{0,524}Sn_{0,238}$ og $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$. Prøvene ble kulemøllet og varmebehandlet ved 700 °C lenge nok for å representere likevektstilstandene.

Ingen av disse prøvene er énfase. Dette er vist i Tabell 6-21. Faser med Heusler-strukturen med lavest akselengde $a = 5,9997(6)$ er observert i prøver mellom sammensetningene $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$ og $Ti_{0,299}Co_{0,402}Sn_{0,299}$. Disse fasene har også omtrent lik

sammensetning $TiCo_{1,53(2)}Sn$. Videre begynner både akselengden og mengde Co i disse fasene å øke nesten lineært fram til et knekkpunkt ved prøvesammensetning $Ti_{0,260}Co_{0,480}Sn_{0,260}$ hvor økningen av akselengden blir mindre, men er også lineær fram til sammensetningen $Ti_{0,250}Co_{0,500}Sn_{0,250}$ hvor en full-Heusler burde ha vært. Ved videre økning av Co-innhold i prøvene er det observert en liten forandring i både *a* og mengde Co i fasene med Heusler-struktur.



Figur 7-3: Fire områder er tegnet inn i Figur 7-2 og en skisse av ternært fasediagram som viser hvilke faser er tilstede i disse prøvene. Se tekst og figurtekst i Figur 7-2.

Fargede linjer er tegnet inn i figuren. De forskjellige fargene illustrerer viser hvilke faser som er tilstede i de ulike prøvene sammen med fasene med Heusler-struktur. Vi ser at de observerte "knekkene" i den lineære forandringen i akselengden skjer ved overganger mellom tofase-områdene. Akselengden holder seg stabil når de to andre fasene som er tilstede er Ti_2Sn_3 og Ti_6Sn_5 (ht). Dette område vil videre bli omtalt som område 1. Videre begynner akselengden å øke lineært når prøvene er i tofase-område mellom fasen med Heusler-strukturen og (Sn). Dette område vil bli omtalt som område 2. Bemerk at disse prøvene representerer *nesten* likevektstilstanden ved 700 °C. Ved denne temperaturen er tinn i smeltet tilstand som krystalliserer i β-Sn under bråkjølingen. Økningen av akselengden fortsetter også i område 3, som er mellom prøvesammensetningene

$Ti_{0,260}Co_{0,480}Sn_{0,260}$ og $Ti_{0,253}Co_{0,494}Sn_{0,253}$, men *a* øker ikke like raskt som i område 2. Her er prøvene i tofase-område med CoSn. Til slutt kommer vi til et to- og trefase-område som har blitt ikke funnet hensiktsmessig å separere i diskusjonen fordi usikkerhetene i fasemengder her blir for store. Store usikkerheter skyldes overlapp mellom refleksene til (Co) og refleksene til Co_3Sn_2. Dette ”tre”fase-område blir kalt for område 4 og her holder akselengden til fasen med Heusler-struktur seg stabil på omtrent 6,079(1) Å. Vel, i praksis ble det observert at i prøven med sammensetning $Ti_{0,250}Co_{0,500}Sn_{0,250}$ er akselengden 6,0800(2) Å mens i prøvene med sammensetning $Ti_{0,244}Co_{0,512}Sn_{0,244}$ og $Ti_{0,238}Co_{0,524}Sn_{0,238}$ er akselengden 6,0783(2) Å. Denne forskjellen i *a* skal omtales videre i diskusjonen, men for nå betraktes de som like for simpelhetens skyld.

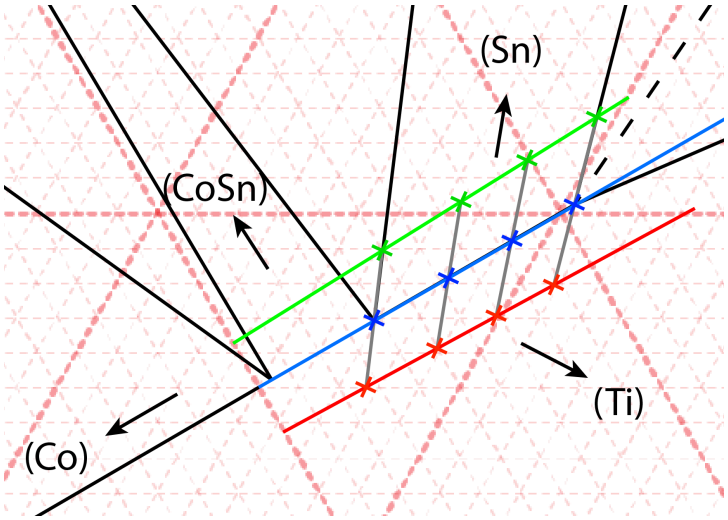
På bakgrunn av observasjonene for akselengder i denne serien med prøver kan det antas at ytterpunktene i løselighetsområde $TiCo_{2-x}Sn$ er fasesammensetningene $TiCo_{2,00}Sn$ og $TiCo_{1,35}Sn$. Dette stemmer ikke med observasjonene om Co-okkupasjonene i disse fasene. Forandringen i forfinet mengde Co i denne Heusler-fasen følger samme trend som beskrivelsen av forandringen i *a* som er beskrevet over, mengden Co varierer mellom 2,05(2) og 1,52(2) per formelenhet. Disse observasjonene sier at ytterpunktene i løselighetsområde $TiCo_{2-x}Sn$ er fasesammensetningene $TiCo_{2,05}Sn$ og $TiCo_{1,52}Sn$. Grunnen til denne tilsynelatende konflikten mellom $TiCo_{1,35}Sn$ og $TiCo_{1,52}Sn$ skal tas opp senere i diskusjonen.

Okkupasjonen ble forfinet med en modell hvor Co-mengden ble tilpasset som summen av okkupasjonene av Co-atomer på posisjonene 4c og 4d i enhetscellen. Okkupasjonen 2,05 er ikke fysisk mulig for en enhetscelle, men likevel så har okkupasjonen ikke vært begrenset verken oppover eller nedover i forfiningen. Derfor er verdien større enn det er fysisk mulig. Men dette er kun tilpasning med en ganske simpel modell som ikke nødvendigvis beskriver den eksakte prøvesammensetningen.

Underskudd av Ti i prøvene

For å koble sammen observasjonene om akselengdene og mengden Co må en annen observasjon først diskuteres, nemlig at denne serien ikke består av énfase-prøver. Fasene som er i disse prøvene sammen med fasen med Heusler-struktur er Sn-rike. Siden Heusler-fasene er rike på Co er det da underskudd av Ti i prøven i følge Tabell 6-21.

Dette underskuddet kan forklares enten ved at prøven har *mindre* Ti enn antatt eller ved at fasen med Heusler-struktur har *mer* Ti enn antatt. Det første kan forklares ved at sammensetningen til prøvene ikke er den sammensetningen som er antatt. Det andre kan forklares ved at det er substitusjoner som involverer Ti i disse Heusler-fasene. En av slike substitusjonene som kan finne sted er den som gir fasesammensetningen $Ti_{1+\delta+\gamma}Co_{2-x-\delta}Sn_{1-\gamma}$ hvor Ti kan gå inn på Sn- og/eller Co-posisjonene, hvis vi antar at posisjonene 4a og 4b er fullbesatt. En annen mulighet er at fasesammensetningen er rett og slett $Ti_{1+\varepsilon}Co_{2-x}Sn$ med $\varepsilon \leq x$ hvor Ti går på den ikke fullstendig fylte posisjonen 4d.



Figur 7-4: Skjematisk tegning av det relevante område på fasediagrammet. Prøver i serien er antatt å ligge på den blå linjen (midterst). Hvis prøvene har mindre Ti enn antatt så vil de i stedet være på den grønne linjen (øverst). Hvis prøvene har mer Ti enn antatt så vil de i stedet være på den røde linjen (nederst).

Den første forklaringen om feil sammensetning til prøvene kan forklare da hvorfor ingen av disse prøvene er énfase. Disse sammensetningene skal i så fall ligge over den blå linjen på Figur 7-4. Prøver f.eks. på den grønne linjen vil være i tofaseområder og vil forklare trenden i Tabell 6-21 som viser at ingen av prøvene er énfase.

Tabellen viser at det er mest underskudd av Ti omtrent ved prøvesammensetningen $Ti_{0,286}Co_{0,428}Sn_{0,286}$ (mest (Sn) og dermed er prøven lengst fra "linja"). Lysbuesmeltet prøve med denne sammensetningen var brukt som masterlegering for prøvene i denne serien. Hvis denne har annen sammensetning enn antatt og de andre er riktige så vil det si at Ti-mangel vil være mest akkurat ved denne prøvesammensetningen. I så fall bør dette gjelde kun den ene lysbuesmeltede prøven. Dette er ikke tilfelle siden alle prøvene som ble laget gjennom oppgaven på den kvasi-binære linjen mellom Co og $Ti_{0,500}Sn_{0,500}$ viste samme trend, alle prøvene tilsynelatende manglet Ti. Dette åpner opp for muligheten av en systematisk feil, nemlig at prøvene har en annen sammensetning enn antatt som hver gang kommer inn et sted i syntesen. En nøyaktig sammensetningsanalyse av prøven ville ha bekreftet eller avkreftet denne teorien. EDS i SEM på en større område av prøven gir for store usikkerheter (se usikkerheter f.eks. i Tabell 6-1). I tillegg er disse prøvene i fint pulverform, noe som ikke er så godt egnet for kvantitativ analyse av gjennomsnittsammensetningen med EDS. Dermed kan ikke dette avkreftes eller bekreftes ved de teknikkene som ble brukt i oppgaven.

Den andre forklaringen som antar substitusjoner kan også fullt mulig være sann. Da vil prøvene f.eks. havne på den røde linjen i Figur 7-4. Problemet er at slike substitusjoner er vanskelig å observere ved pulverdiffraksjon. Eneste sted hvor en forfining med substitusjoner ga noen konstruktive resultater er vist i Tabell 6-13 hvor det ble muligens observert en forandring av sammensetningen fra den støkiometriske 1:2-*x*:1, men dette var på en ikke varmebehandlet prøve og R_{wp} ble høyere enn ved forfining med den støkiometriske modellen 1:2-*x*:1.

I de lysbuesmeltede prøvene med sammensetningene $Ti_{0,286}Co_{0,428}Sn_{0,286}$ og $Ti_{0,250}Co_{0,500}Sn_{0,250}$ ble det på slip observert partikler av (Ti). I prøven med

sammensetning $Ti_{0,286}Co_{0,428}Sn_{0,286}$ var det så mye av den fasen at den synlig også med XRD. I denne prøven var det 3,8(5) wt.% (Ti) og 3,3(2) wt.% β-Sn observert med XRD før varmebehandling. Etter varmebehandling var fasen (Ti) borte mens mengde β-Sn forble omtrent den samme. Samtidig har fasen med Heusler-struktur endret sin sammensetning fra omtrent $TiCo_{1,85}Sn$ til $TiCo_{1,70}Sn$, samtidig som akselengden har gått ned fra 6,0368(5) Å til 6,0268(1) Å. Hvor er det blitt av resten av Co etter varmebehandlingen? Det har blitt mer av Heusler-fasen (økte fra 92,9(2) til 94,8(2) wt.%), fasen (Ti) ikke ble lengder observert mens mengden av fasen β-Sn forble uforandret. Da er det naturlig å anta at Ti har gått inn i Heusler-fasen og at det er nå mer Ti i Heusler-fasen enn det er Sn. Akselengden har også gått ned, noe som kan knyttes til det at radien til Ti-atomene er mindre enn radien til Sn-atomene.

I prøver med sammensetning $Ti_{0,250}Co_{0,500}Sn_{0,250}$ ble ikke (Ti) observert med XRD verken før eller etter varmebehandling, men det er blitt mer av Co_3Sn_2-fasen etter varmebehandling (fra 3,2(3) til 4,3(1) wt.%). Dette betyr at også her blir Heusler-fasen rikere på Ti. Det kan også merkes at på merkelig vis øker akselengden i disse prøvene etter varmebehandling ved 700 °C sammenliknet med prøven bråkjølt fra smelte (får opp til 6,0795(1) Å fra 6,062(1) Å), noe som vanskelig å forklare.

Énfase prøver med kun faser av Heusler-strukturer har blitt forsøkt laget i denne regionen ved å lage prøver med sammensetning opp til 5 at.% rikere på Ti enn Sn. Det ble observert (Sn) også i disse prøvene, men resten av resultatene fra disse var vanskelige å tolkes og settes i perspektiv. Prøvene med disse sammensetningene bestod av faser med Heusler-struktur som var vanskelige å systematisere (Tabell 6-28).

På bakgrunn av disse observasjonene kan verken en feil prøvesammensetning eller substitusjoner som involverer Ti bekreftes eller avkreftes. Problemstillingen med Ti-mangel i prøvene forblir åpen.

Substitusjonsalternativene

Som det har blitt nevnt tidligere, er det et kontrovers i resultatene som må diskuteres, nemlig at ytterpunktet i $TiCo_{2-x}Sn$ er forfinet til $TiCo_{1,52}Sn$ i en prøve hvor det burde ha vært $TiCo_{1,35}Sn$. Dette kan forklares med Figur 7-4. Vi antar at prøvenes sammensetning ligger på den blå linjen og vi observerer en liten mengde av fasen Sn. Siden vi begynte med like mye Ti som Sn og vi ser Sn som en fase så må det være like mye Ti til overs et sted i prøven. Vi kan anta at fasen $TiCo_{2-x}Sn$ inneholder egentlig mer Ti enn Sn og kan skrives på følgende måte $Ti_{1+\varepsilon}Co_{2-x}Sn$ med $\varepsilon \leq x$. Da vil disse fasene havne på den røde linjen i figuren. Siden XRD viser at prøvene ligger i et tofaseområde så må disse prøvesammensetningene være midt mellom et bestemt punkt på fasen (Sn) og et bestemt punkt på den røde linjen. Ved å gjøre dette vil vi automatisk forskyve prøvens Heusler-fasenes sammensetning mot større Co-innhold. I tillegg hvis vi antar at Ti går på posisjon 4d, som er halvveis fylt ved disse sammensetningene, så vil Ti bidra til røntgenspredning som om de var Co-atomer. De vil spre litt svakere enn Co, men ved så små konsentrasjoner er det vanskelig å skille mellom disse ved XRD. På den måten kan en prøve med sammensetning $Ti_{0,299}Co_{0,402}Sn_{0,299}$ bestå av $TiCo_{1,52}Sn$, eller muligens $Ti_{1+\varepsilon}Co_{2-x}Sn$ med $\varepsilon \leq x$ hvor $2 - x + \varepsilon \approx 1{,}52$. Når ε er liten så kan Ti betraktes som Co ved XRD, ellers blir formelen $2 - x + \varepsilon(22/27) \approx 1{,}52$ for XRD. Men ting kan også være litt mer kompliserte enn dette.

I HH-modellen varieres kun okkupasjonen av Co på to posisjoner mens alle andre okkupasjonsvariablene er låst. Posisjonen 4a er fullbesatt av Ti og posisjonen 4b er fullbesatt av Sn. Dette er muligens ikke realiteten for Heusler-strukturen hvor det har blitt rapportert substitusjoner mellom Ti og Co i fasen med sammensetning $TiCo_2Sn$ som i stede gir formelen $(Ti_{0,91}Co_{0,09})(Co_{1,91}Ti_{0,09})Sn$ (Kandpal *et al.*, 2007). I denne masteroppgaven har det også blitt utprøvd å forfine XRD- og ND-dataene fra prøven med sammensetning $Ti_{0,250}Co_{0,500}Sn_{0,250}$ ved bruk av den rapporterte modellen med substitusjon mellom Ti og Co, men forfiningene konvergerte ikke til realistiske verdier og ga større R_{wp} enn i tilpasningene med HH-modellen. Dette kan forklares først og fremst ved ikke gode nok data for ND (kun 1500 tellinger for de sterkeste refleksene) og alt for liten forskjell i spredningsfaktorene mellom Ti og Co. Jeg ønsket å gjøre NMR

eller Mösbauer-spektroskopi på disse prøvene, men jeg fikk opplyst om at instrumenter for denne typen analyse finnes ikke på UiO. Dermed er denne typen substitusjon ikke avklart i denne masteroppgaven.

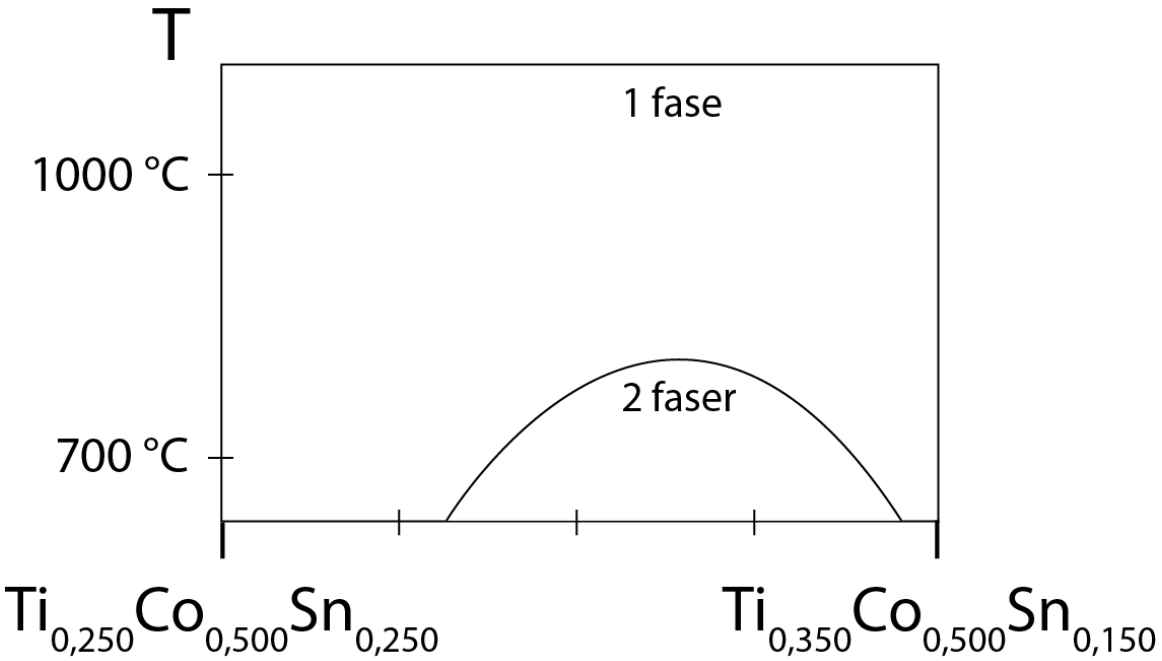
Det ble observert at i prøvene med sammensetning $Ti_{0,250}Co_{0,500}Sn_{0,250}$ er akselengden 6,0800(2) Å mens i prøvene med sammensetning $Ti_{0,244}Co_{0,512}Sn_{0,244}$ og $Ti_{0,238}Co_{0,524}Sn_{0,238}$ er akselengden lavere og er på 6,0783(2) Å. Samtidig er fasen (Co) kun observert i $Ti_{0,238}Co_{0,524}Sn_{0,238}$ men ikke i de andre, mens Co_3Sn_2 er observert i alle tre. Alle disse prøvene ligger på linje mellom Co og $Ti_{0,500}Sn_{0,500}$, så ved en enkel geometrisk betraktning er disse observasjonene vanskelig å forklare hvis vi antar at Heusler-strukturen er støkiometrisk 1:2-x:1. For det første så ville det ikke ha vært noen andre faser i $Ti_{0,250}Co_{0,500}Sn_{0,250}$ om Heusler-strukturen var støkiometrisk. For det andre er det observasjoner som tyder på at løselighetsområde med Heusler-strukturen ikke har like mengder Ti og Sn, eller at sammensetningen til prøven er feil. Det som kan forklare den fase- og akselengdekabalen er nemlig det at i prøver med sammensetning $Ti_{0,250}Co_{0,500}Sn_{0,250}$ observerer vi ved 700 °C Heusler-strukturen med sammensetning $Ti_{1+\delta}Co_2Sn_{1-\delta}$ med en liten δ og ikke $TiCo_2Sn$, og når mengden Co i prøven øker vil δ også øke, noe som gir en lavere akselengde.

7.2.3 Område mellom TiCo og TiCo2Sn

Det ble observert fast oppløselighetsområde $Ti_{1+x}Co_2Sn_{1-x}$ som ved 700 °C går enten hele veien eller kun for $x > 0,4$. Ved 1000 °C er det full blandbarhet mellom $Ti_{0,500}Co_{0,500}$ og $Ti_{0,250}Co_{0,500}Sn_{0,250}$.

Prøver med sammensetninger $Ti_{0,400}Co_{0,400}Sn_{0,200}$, $Ti_{0,450}Co_{0,450}Sn_{0,100}$ og $Ti_{0,480}Co_{0,480}Sn_{0,040}$ viser tilstedeværelse av en fase med Heusler-struktur og Ti_5Sn_3Co. Disse prøvene bekrefter et likevektsområde mellom– sammensetningene $Ti_{0,500}Co_{0,500}$ og $Ti_{0,350}Co_{0,500}Sn_{0,150}$ med dermed fasesammensetningene TiCo og $Ti_{1,4}Co_{2,0}Sn_{0,6}$, altså $Ti_{1+x}Co_2Sn_{1-x}$ for $x > 0,4$. Det er ikke kjent om denne fasen har en utstrekning mot lavere eller større Co-innhold en 50 at.%, noe som er fullt mulig.

For område $Ti_{1+x}Co_2Sn_{1-x}$ for $x < 0,4$ er det løselighet hele veien ved 1000 °C, men ved 700 °C er det observert motstridende resultater. Prøver i denne regionen har blitt laget på to forskjellige måter. Den første måten var ved å sammenblande kulemøllet pulver av prøver med sammensetningene $Ti_{0,250}Co_{0,500}Sn_{0,250}$ og $Ti_{0,350}Co_{0,500}Sn_{0,150}$, og så varmebehandle de resulterende pulversammenblandingene først ved 700 °C og så ved 1000 °C. Ved 1000 °C er alle prøver fra dette område énfase-prøver i følge Rietveld-forfining av XRD-data. Det er observert skuldre, men de er i så små mengder at de kan neglisjeres (Figur 6-33). Ved 700 °C var skuldrene så store at de måtte betraktes som tofaser. To like faser er observert i tre alle de fire prøvene, men mengder av disse fasene er forskjellige. Den ene fasen er med akselengde 6,082(1) Å og sammensetning $Ti_{1,00}Co_{2,00}Sn_{1,00}$. Den andre fasen med $a = 6,048(3)$ Å og sammensetning omtrent $Ti_{1,4}Co_{2,0}Sn_{0,6}$. Den fjerde prøven begynte som en sammensetning $Ti_{1,4}Co_{2,0}Sn_{0,6}$ og forble nesten uendret ved varmebehandling. Dette kan skisseres på følgende måte:



Figur 7-5: Skisse av det kvasi-binære snittet mellom $Ti_{0,250}Co_{0,500}Sn_{0,250}$ og $Ti_{0,350}Co_{0,500}Sn_{0,150}$ basert på observasjoner fra de prøvene som ble laget ved sammenblanding (se tekst).

Prøver i område $Ti_{1+x}Co_2Sn_{1-x}$ for $x < 0,4$ ble også laget direkte ved lysbuesmelting, totalt 4 prøver med samme sammensetninger som ved den første metoden.

Disse prøvene etter 7 dagers varmebehandling ved 700 °C er nesten énfaser i motsetning til de forrige som er helt klart tofaser. Disse prøvene er bare nesten énfaser fordi de har skuldre, men disse skuldre er veldig nær hovedfasene og dermed totalt utgjør bare en liten forskyvning. Det er heller ikke observert faser med like akselengder og sammensetninger i flere prøver. Dette kan bety at prøvene enten er énfase eller at de er på vei til å splittes men har ikke nådd likevekt etter kun 7 dager ved 700 °C. Hvis dette er sant så vil det ta mye lenger tid før disse fasene splittes. Disse sammensetningene ble varmebehandlet først 1 dag ved 1000 °C og så i 10 dager ved 800 °C for at de skulle raskere nå likevekt. Dette utgjorde lite forskjell og prøvene var veldig like som ved 700 °C, de resulterte i små skuldre ved 800 °C men ga skarpe topper uten skuldre ved 1000 °C. Dette fortsatt ikke gir svar på om tofaseområdet finnes. I tilfelle om det er et tofaseområde der så vil det ta flere uker/måneder å nå det ved 700–800 °C, siden 10 dager ved 800 °C ikke var nok. Argumentet som sier for énfase-område sier at det

skjer substitusjoner mellom de ulike atomposisjonene som gjør at fasenes sammensetning ved likevekt vil variere avhengig av temperatur. Dette kan forklare om hvorfor det ble dannet skuldre som ikke var store nok til å gå mot bestemte sammensetninger som utgjør en tofase-grense, men heller ble forflyttet en liten del på grunn av en liten endring i strukturen. Dette kan være sant siden prøver mod lavere eller større Co-innhold en 50 at.% er ikke undersøkt.

Det som også styrker den siste påstanden er at fasene fikk mindre enhetscelle ved høyere temperaturer. Dette er vanskelig å forklare med noe annet enn rokkering av atomene mellom atomposisjonene. Ellers er det vanlig å se mer defekter og substitusjoner ved høyere temperaturer, noe som også fører til en større enhetscelle, i motsetning til det som ble observert ved 1000 °C varmebehandlingen som ga lavere enhetsceller enn 800 og 700 °C.

Disse prøvene har da blitt tatt ned fra smelte, bråkjølt og kulemøllet før de ble varmebehandlet. På denne måten ble det introdusert mye defekter i strukturen, noe som øker diffusjonshastigheten, men samtidig finnes det kun korn av den ene sammensetningen (alle sammensetningene hadde fase med akselengde på omtrent 6,05 Å før varmebehandling) og ingen korn av den andre sammensetningen, dermed kan det være vanskelig å danne de første kornene av den andre sammensetningen som skal da gro. Summen av disse to effektene kan påvirke diffusjonshastigheten i begge veier, så det er vanskelig å si nøyaktig, ut i fra disse resultatene, om hvilken av de to resultatene er termodynamisk stabile ved den gitte temperaturen, altså om det skal være tofase- eller énfase-område.

Det er diskutert flere argumenter som er for en full blandbarhet i $Ti_{1+x}Co_2Sn_{1-x}$ for $x < 0{,}4$, men disse argumentene ikke er sterke nok for at endelige konklusjoner skal kunne trekkes for temperaturer lavere enn 1000 °C.

7.3 Metoder og teknikker

7.3.1 Lysbuesmelting

Lysbuesmelting var utfordrende for prøver fra begge de undersøkte systemene. I prøver med niob, jern og antimon var det problematisk å lage en homogen smelte. Av den grunn bestod prøvene av flere utypiske områder som hadde forskjellig sammensetning og kunne ikke sammenblandes fordi de niob-rike områdene var duktile og kunne ikke knuses.

Prøver fra Ti–Co–Sn-systemet har en tendens til å sprekke og dermed er det en viss mulighet for å miste kontroll over sammensetningen. Vekttapet for de prøve som ble veid har imidlertid ikke blitt observert på mer enn 0,5 wt.%. Prøvene sprakk både ved oppvarming og ved avkjøling, men alle prøvene som hadde sprukket var allerede noenlunde homogene, det var ikke forskjell i disse prøvenes struktur i ulike områder i prøven.

Nb, Fe og Sb

NbFeSb-prøvene var ikke enkle å lage, først og fremst fordi det var vanskelig å ha niob i smeltet tilstand sammen med antimon. Antimon koker omtrent 700° før niob begynner å smelte (dette gjelder ved 1 atm, mens smeltingen skjedde ved 0,7 atm). Bulk-bitene av niob ble ikke smeltet sammen med resten av prøven og det var ikke nok tid til å smelte prøvene skikkelig fordi antimon begynte å dampe allerede etter noen sekunder og reaksjonskammeret måtte evakueres på grunn av antimondampen. Det andre problemet lå i de at niob-fasene som ble dannet ved smelting var duktile og det er ikke mulig å knuse dem til pulver for så å sammenblande dem med resten av prøven. Av den grunn måtte det brukes mindre biter av niob som hadde mer overflate.

Begge disse problemene ble unngått ved smelting av prøven i to steg, først å lage binære prøver som ville ha nærmere liquidustemperaturer og var knusbare, og så blande sammen pulvere av disse knuste prøvene i riktige mengder og smelte dem sammen. På denne måten skulle det være enklere for niob-atomene å gå over til væskeform samtidig med

antimon-atomene. Siden prøvene var i pulverform så var det også kortere avstander for de atomene å bevege seg før smelten ble homogen. Den mest vellykkede synteseveien var å begynne med laging av jern–niob- og jern–antimon-prøver som ble blandet til støkiometriske mengder NbFeSb og smeltet sammen. Allikevel selv etter 30 smeltinger av prøven 30-70 var det fortsatt duktile niob-rike klumper i prøven.

Ti–Co–Sn

I dette systemet har det ikke vært laget énfase prøver, alle prøvene bestod av flere faser. Metallografiske observasjoner fra SEM tyder på at i disse prøvene er det faser med Heusler-struktur som størkner først. Det har vært observert primærdendritter som strekker seg over en millimeter, men tykkelsen til disse dendrittene var omtrent i størrelsesorden av 50 µm. De andre fasene størknet ved en lavere temperatur og dermed størkner de der det er plass for dem, som er mellom de tynne dendrittene. Det kan tenkes at prøvene er nærmest bygget av tett liggende nåler med fylling rundt dem. Fasene er metalliske og antas dermed å ha relativt god termisk ledningsevne, men den vil nødvendigvis ikke være lik for alle fasene i prøven. Her må det også huskes at prøvene er brått avkjølt fra smeltet tilstand med en hastighet på omtrent 200–400 °/s (fra egen observasjon), noe som introduserer en god del ulike defekter både innad fasenes struktur og prøvens struktur. For eksempel noen av prøvene hadde masse små hulrom i størrelsesorden av mikrometer og det har blitt observert at akselengdene til de ulike fasene forandret seg ved varmebehandling. Ekspansjonskoeffisienter for fasene i prøven er også antageligvis svært forskjellige og er også påvirket av den hurtige avkjølingen. Alle disse defektene vil påvirke termisk ledningsevne og ekspansjonskoeffisientene til de ulike fasene. Dermed når en prøve hurtig varmes opp oppstår det en situasjon når det skapes spenning i strukturen på grunn av forskjellige ekspansjonskoeffisienter, og det vil være mest spenning øverst i prøven der lysbuen treffer og varmer opp først. Ekspansjonen vil føre til at defekter kan propagere fra overflaten av prøven og inn langs dendrittene. Siden det er mye strukturelle defekter i prøven vil det være svært enkelt for en sprekk å spre seg rett gjennom hele prøven. Dette skjedde jo da med prøvene som var strukturelt homogene, så en slik sprekking kan være en sikring på at grunnstoffene i prøven er nå velblandet.

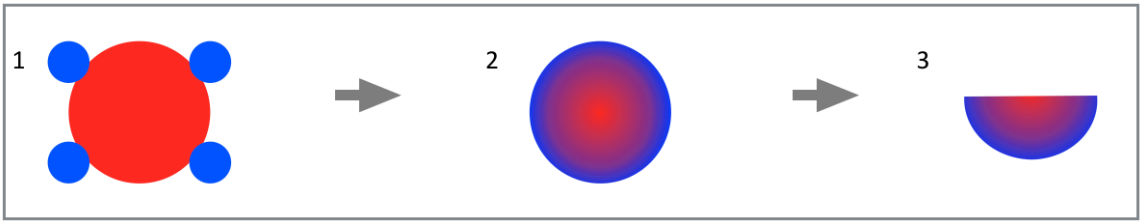
Det er også blitt observert at disse prøvene sprekker ved avkjøling, noen ganger til og med minutter etter at de allerede hadde blitt avkjølt til romtemperatur. En slik sprekking kan være fra en genert deling av prøven i to biter til en svært dramatisk eksplosjon. Disse oppstår også antageligvis på grunn av de ulike ekspansjonskoeffisientene.

7.3.2 Knusing og varmebehandling av prøvene

NbFeSb-prøvene var problematiske med tanke på knusing. Disse prøvene inneholdt områder med faser som var duktile. Disse fasene var niob-rike. Av den grunn var sammensetningen av den knusbare delen i disse prøvene ikke støkiometrisk. Den knusbare delen av prøven ble pulverisert og varmebehandlet. I hver prøve for varmebehandling ble det lagt inn en av de duktile klumpene som ble tatt ut når varmebehandlingen var over. Klumpene var fortsatt duktile etter varmebehandlingen. Det ble ikke lagt vekt på bevaring av utgangssammensetningen av disse prøvene siden oppgavens natur var ikke å fremstille enfase NbFeSb men heller å utvikle av en metode som skulle bestå av en betydelig mengde av denne fasen.

Prøver i systemet Ti–Co–Sn undergikk ikke mye faseomvandling under varmebehandling. Mesteparten av disse prøvene var fase av Ti, Co og Sn med Heusler-struktur som vanligvis ga fra seg en mengde Co som sammen med de andre fasene dannet mere av den Heusler-strukturen. Av den grunn lå utfordringen i varmebehandlingen i å få diffusjonen av Co ut av Heusler-strukturen på kortest mulig tid (snakk om dager i stede for uker, måneder eller år). Det ble observert med SEM at dendrittene med Heusler-strukturen er omtrent 50 μm brede og opp til millimeter lange. Varmebehandling av en slik dendritt med andre faser er vist i Figur 7-6. Bilde 1 illustrerer systemet før varmebehandling hvor en dendritt av Heusler-struktur som er tik på Co (rødt i figuren) er i kontakt med mindre partikler av en annen fase som er rik på Ti og Sn (blått i figuren). Under varmebehandlingen vil Co diffundere ut av dendritten og danne Heusler-strukturen sammen med den andre fasen som er Ti- og Sn-rik. I denne prosessen vil den Ti- og Sn-rike fasen dekomponere (bilde 2). Nå er det et korn med variabel sammensetning med

mest Co inne i kornet og minst Co ytterst i kornet. Etter en viss til vil sammensetningen i kornet homogeniseres og systemet vil komme til likevektstilstand. Spørsmålet er da hvor lenge det tar.



Figur 7-6: Skisse av diffusjonsforløpet mellom korn av forskjellig sammensetning (mellom en stor rød kule og fire små blå kuler). 1) korn er i kontakt med hverandre. 2) den blå fasen har diffundert inn i den røde fasen, men sammensetningen er variabel innover i prøven. 3) kornet er slått i stykker og midten av kornet er nå en flategrense.

I de prøvene som ble knust for hånd var det observert akkurat den situasjonen som er beskrevet over, nemlig partikler med Heusler-strukturen som er i størrelsesorden av 50 µm og omringet av finere knuste partikler av andre faser. I slike prøver skjedde mesteparten av dekomponeringen av de andre fasene etter første varmebehandling i 7 dager ved 700 °C. For eksempel en prøve med sammensetning $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$ ble knust for hånd i agatmorter og så analysert med XRD før og etter varmebehandling 1, 2 og 3 ganger per 7 dager ved 700 °C, hvor knust på nytt mellom hver varmebehandling (Tabell 6-9). En slik prosess vil slå i stykker noen av de store og inhomogene kornene og dermed minke diffusjonsavstand mellom kjernen av den inhomogene partikkelen og andre partikler. En slik knust partikkel er vist på bilde 3 i Figur 7-6. På denne måten er det mulig å fremskyve veien mot likevektstilstanden.

En bulk-prøve uten knusing vil ikke bli knust under varmebehandlingen og må dermed nå likevekten uten hjelp, noe som vil ta enda lenger tid enn i tilfelle med mellomknusing.

En raskere vei for å nå likevektstilstand er å knuse prøven finere før første varmebehandling. Dette er praktisk sett urealistisk å gjøre i agatmorter for prøver av store quanta, slik som for eksempel prøver for ND hvor det trengs en homogen prøve på

5 gram. Det er vanskelig å knuse flere prøver for hånd ved hver prøvelaging over lengere tidsperioder og få lik partikkelstørrelse hver gang. Partikkelstørrelsen blir i praksis en variabel ved håndknusing. Synkrotrondata viser liknende variabel sammensetning for Heusler-strukturen hvor prøven hadde ikke nådd sin likevektstilstand og det var observert en skulder med høyere akselengde enn for hovedtoppen til Heusler-strukturen (Figur 6-9, Figur 6-13 og Tabell 6-8). Faktisk så var skulderen mer komplisert enn bare en topp og måtte modelleres ved hjelp av fem hjelpefaser med Heusler-struktur med litt større akselengder i GSAS for å få en tilfredsstillende tilpasning. Synkrotronkjøringen ble kjørt når den ble kjørt og har bidratt produktivt og positivt til denne oppgaven selv om prøven ikke var i likevektstilstand.

For å unngå partikkelstørrelse som en variabel i syntesen ble prøvene kulemøllet. Kulemølling ble kjørt ved samme forhold hver gang og dermed antas å være reproduserbar. Kulemøllede prøver nådde likevektstilstander vanligvis etter 5–7 dager ved 700 °C i motsetning til de håndknuste prøvene som selv etter 21 dager ved 700 °C ikke helt nådde likevektstilstand (Tabell 6-9).

Homogenisering skjer saktere ved lavere temperaturer siden diffusjonshastigheten er svært temperaturavhengig og øker med temperatur. Prøvene i Ti–Co–Sn-systemet tok lenger til å nå likevekt ved lavere temperaturer (f.eks. ved 500 °C i forhold til 700 °C).

7.3.3 Om oksidet/nitridet

Kulemølling lager partikler som er under 1 µm. Ved slike størrelser kan en forvente oksidering, særlig når partiklene kulemølles i en høyenergetisk møllemaskin som varmer opp prøven. Selv om begrene med prøvene var forseglet i hanskeboks med argon med 1 ppm (parts per million) O_2 og 1 ppm H_2O er det ikke unaturlig å anta at de minste partiklene allikevel ble oksidert. Prøvene ble oppbevart i eksikator men ble også eksponert for luft ved flere anledninger.

Et antagelig krystallinsk oksid eller nitrid ble observert ved ND i tre av de tre prøvene som ble analysert med denne teknikken. Disse prøvene ble kulemøllet under argon og varmebehandlet ved 700 °C i 7–14 dager. Med XRD ble det observert ingen krystallinsk oksid/nitrid i disse prøvene så det må bety at det er veldig små mengder tilstede. En annen ting er at oksidet kan være amorft. Da vil det ikke være synlig med de brukte pulverdiffraksjonsteknikkene ved XRD og ND, men amorfe ting kan avbildes med TEM.

De samme prøvene ble preparert til TEM-prøver. For en TEM-prøve trengs det veldig små korn (helst under 100 nm) med skarpe kanter fordi man i praksis ser på disse kantene som er noen titalls nanometer tykke. Dette ble gjort ved knusing av det varmebehandlede pulveret i etanol, noe antageligvis oksiderer partiklene enda mer. Derved muligens representerer observasjonene fra TEM ikke prøvene slik de ble analysert med XRD.

Det ble gjort bare to korte økter i TEM og dermed er det ikke så mye data, men i alle undersøkte partikler er det observert et amorft lag med mye oksygen og muligens en del nitrogen. Kjemisk sammensetning ble analysert med EDS i TEM, men ved EDS overlapper nitrogen-toppen med en topp fra titan og en topp fra tinn. Det er ukjent hvor godt programvaren greier å adskille disse, men intensiteten til den triple toppen er i hvert fall lavere enn intensiteten til oksygen-toppen som ikke overlapper med noe annet og dermed estimeres mengden oksygen relativt godt. Mengden nitrogen i analyser er 3-10 ganger lavere enn mengden oksygen.

En partikkel vil ha like tykt amorft/oksid lag over hele overflaten, derved når en partikkel analyseres i TEM ser man gjennom partikkelen og får bidraget til EDS signale fra både toppen og bunnen av partikkelen. EDS-detektorene (det er 4 av dem) er plassert over partikkelen og dermed vil bidraget fra den nederste delen av partikkelen neglisjeres, men en kant i retning parallelt med strålen vil gi mest bidrag til EDS-signale fra det amorfe/oksid laget.

Prøven som var preparert for dette er en varmebehandlet kulemøllet prøve med sammensetning $Ti_{0,333}Co_{0,333}Sn_{0,333}$ som da består av fasene Ti_6Sn_5 (rt), β-Sn og en Heusler-struktur. Selv om TEM-analysen skulle utføres på Heusler-strukturen er det ikke gitt at de partiklene som ble analysert er Heusler-strukturen og ikke andre faser. Det har blitt gjort EDS-analyse på to partikler som var polykristallinske. Det er ikke kjent om noen av disse partiklene er Heusler-strukturen. Noe kobolt ble observert i disse partiklene, men mest tinn, titan og oksygen, samt noe nitrogen. Det som er tilfelles for alle partiklene er at det ble observert omtrent 10 nm amorft lag som består i hovedsak av oksygen og titan. Som det har vært nevnt tidligere så er det ikke kjent om disse kornene er Heusler-strukturen og om de representerer prøvene slik de er etter varmebehandling uten knusing i etanol.

Selv om ved observasjoner i TEM har det bare kommet opp flere spørsmål, ble det allikevel gjort nyttige observasjoner. A) det ble funnet relativt mye oksygen på overflaten av partiklene. B) det ble funnet at overflaten av partiklene inneholder også en vesentlig del titan sammen med oksygen. C) tykkelsen på det amorfe laget ble estimert. D) det ble muligens funner nitrogen. Disse resultatene fra TEM kan tas med en knipe salt, men allikevel kan det gjøres et grovt estimat på mengde oksygen i prøven i verste av de observerte scenario. Det amorfe laget kan estimeres til 10 nm, og med gjennomsnittlig partikkelstørrelse på 1 μm ved bruk av en kulemodell kan det antas at mengde oksid er 3 volum %:

$$x = 1 - \frac{\frac{4\pi(1{,}00\mu\text{m})^3}{3}}{\frac{4\pi(1{,}01\mu\text{m})^3}{3}} \approx 1 - 0{,}97 = 0{,}03 \qquad \textbf{Ligning 7-1}$$

Dette er en veldig grov tilnærming og er verste scenario. Hvis vi antar at den gjennomsnittlige partikkelstørrelsen er enda mindre så blir det enda mer oksid. Hvis vi antar at mesteparten av oksideringen skjer under knusing i etanol så får vi en lavere teoretisk mengde oksid. Uansett vil det være mindre oksid i håndknust pulver enn i kulemøllet, men dette er en kompromiss for å oppnå likevektstilstanden raskere og få en reproduserbar knusing.

7.3.4 Rietveld-metoden

Rietveld-metoden er en utmerket metode for kvantitativ analyse av pulver-diffraksjonsdata. Det er en presis måte å finne akselengder og fasemengder, samt preferert orienteringer og en del strukturell informasjon. Begrensningen i metoden er eksperimentaldata. Metoden XRD/SXRD/ND ser på forskjell i spredningsfaktorer. Svært ofte er det lite forskjell i spredningsfaktorer mellom de ulike atomtypene. Av den grunn er det ikke alltid like lett å finne fasesammensetningen relativt nøyaktig. Modeller for faser er også en begrensning. Hvis modellen er feil så kan tilpasningen gi resultater som ikke er fysisk mulige eller i det hele tatt ikke nå konvergens.

R_{wp} varierer stort sett mellom 3 og 10 % for XRD i denne oppgaven. For SXRD er det også observert R_{wp} over 16%. Allikevel er disse tilpasningene veldig gode. Dette kan observeres på differanseplottene. En tilpasning med større R_{wp} vil ikke nødvendigvis bety at tilpasningen er dårligere enn en annen tilpasning med lavere R_{wp}. R_{wp} skal kun sammenliknes innenfor et diffraktogram. Mange faktorer påvirker R_{wp} som er en statistisk verdi. Kvaliteten på diffraktogrammet og kjørebetingelsene er høyt oppe på denne listen.

8. Konklusjon

En metode for syntese av NbFeSb ved lysbuesmelting har blitt foreslått og testet. Jeg vil si at resultatet var tilfredsstillende siden prøvene som ble laget med den foreslåtte metoden består av over 95 wt.% NbFeSb. Akselengden a = 5,9501(2) Å for NbFeSb ble observert i alle prøver med denne sammensetningen etter varmebehandling ved 850 °C.

Denne oppgaven har vist at halv-Heusler-fasen TiCoSn ikke er stabil. Ett homogenitetsområde i det ternære systemet Ti–Co–Sn har blitt bekreftet og ett har blitt oppdaget. Til sammen muligens utgjør disse to et større homogenitetsområde. Tidligere publiserte ternære fasediagrammer bør omvurderes med bakgrunn i disse observasjonene. Et isotermt snitt ved 700 °C av det ternære fasediagrammet Ti–Co–Sn har blitt foreslått.

9. Videre arbeid

- Gjøre XRF på en varmebehandlet prøve laget med utgangssammensetning $Ti_{0,286}Co_{0,428}Sn_{0,286}$ for å finne ut om sammensetningen blir annerledes.

- Gjøre NMR/Mössbauer på varmebehandlet prøve med sammensetning $Ti_{0,286}Co_{0,428}Sn_{0,286}$ for å undersøke mulige substitusjoner.

- Lage flere prøver for å utforske det mulige homogenitetsområdet som har blitt foreslått.

- Forsøke å lage énfase NbFeSb og undersøke substitusjoner i denne halv-Heusleren.

10. Referanser

Boa, D., Hassam, S., Kra, G., Kotchi, K. P. & Rogez J. (2008) Id No. 104125 – ”The Iron–Antimony (Fe–Sb) System.” ASM Alloy Phase Diagrams Database, P. Villars, editor-in-chief; H. Okamoto and K. Cenzual, section editors; http://www1.asminternational.org/AsmEnterprise/APD, ASM International, Materials Park, OH, 2006.

Casper, F., Graf, T., Chadov, S., Balke, B. & Felser, C. (2012), “Half-Heusler compounds: novel materials for energy and spintronic applications.” *Semiconductor Science and Technology* **27**, 063011.

Culp, S. R., Simonson, J. W., Poon, S. J., Ponnambalam, V., Edwards, J. & Tritt, T. M. (2005), “(Zr,Hf)Co(Sb,Sn) half-Heusler phases as high-temperature (> 700 ° C) p -type thermoelectric materials.” *Applied Physics Letters* **93**, 022105.

Downie, R. A., MacLaren, D. A. & Bos, J.-W. G. (2014), “Thermoelectric performance of multiphase XNiSn (X = Ti, Zr, Hf) halv-Heusler alloys.” *Journal of Materials Chemistry A* **2**, 6107.

Graf, T., Felser, C. & Parkin, S. S. P., (2011). "Simple rules for the understanding of Heusler compounds." *Progress in Solid State Chemistry* **39**, 1.

Hammon, C. (2001), ”The Basics of Crystallography and Diffraction.” andre utgave, *Oxford University Press*.

Kandpal, H. C., Ksenofontov, V., Wojcik, M., Seshadri, R. & Felser, C. (2007), "Electronic structure, magnetism and disorder in the Heusler compound Co_2TiSn." *Journal of Physics D: Applied Physics* **40**, 1587.

Karlsen, O. B. (2014), http://www.uio.no/studier/emner/matnat/fys/MENA3100/v14/forelesning-17.02.14/resiproke_rom_170214.ppt , oktober 2014.

Khan, D. C. & Erickson, R. A. (1970), "Magnetic Form Factor of Co++ Ion in Cobaltous Oxide." *Physical Review B* **1**, 2243.

Kittel, C. (2005). ”Introduction to Solid State Physics.” åttende utgave, *John Wiley & Sons*.

Kouacou, M., Pierre, J. & Skolozdra, R. V. (1995), "Semiconductor-metal transition and the onset of itinerant ferromagnetism in the Heusler phases TiCoSn-TiCoSb." *Journal of Physics: Condensed Matter* **7**, 7373.

Larson, A. C. & Von Dreele, R. B. (2004), "General Structure Analysis System (GSAS)." *Los Alamos National Laboratory Report* LAUR 86-748.

Lomnitska, Ya. F. (2008), "Interaction of niobium and iron with stibium." *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* **47**, 447.

Lomnytska, Y. F. & Kuz'ma, Y. B. (2006) Id No. 102129 – "The Niobium–Antimony (Nb–Sb) System." ASM Alloy Phase Diagrams Database, P. Villars, editor-in-chief; H. Okamoto and K. Cenzual, section editors; http://www1.asminternational.org/AsmEnterprise/APD, ASM International, Materials Park, OH, 2006.

Mahieu, B.; Buschow, K. H. J., Long, G. J. & Grandjean, F. (2004), "Atomic order and transferred hyperfine field in Co_2TiSn reexamined by tin-119 Mössbauer spectroscopy." *Journal of Alloys and Compounds* **377,** 34.

Melnyk, G. A., Leithe-Jasper, A., Rogl, P. & Skolozdra, R. (1999a), "The Antimony-Iron-Niobium (Sb–Fe–Nb) System." *Journal of Phase Equilibria* **20**, 113.

Melnyk, G.A., Leithe–Jasper, A., Rogl, P. & Skolozdra, R.V. (1999b), Id No. 200920 – "The Antimony–Iron–Niobium (Sb–Fe–Nb) System." ASM Alloy Phase Diagrams Database, P. Villars, editor-in-chief; H. Okamoto and K. Cenzual, section editors; http://www1.asminternational.org/AsmEnterprise/APD, ASM International, Materials Park, OH, 2006.

Murray, J. L. (1990) Id No. 900751 – "The Cobalt–Titanium (Co–Ti) System." ASM Alloy Phase Diagrams Database, P. Villars, editor-in-chief; H. Okamoto and K. Cenzual, section editors; http://www1.asminternational.org/AsmEnterprise/APD, ASM International, Materials Park, OH, 2006.

Nobata, T., Nakamoto, G., Kurisu, M., Makihara, Y., Tokuyoshi, T. & Nakai, I. (1999), "XAFS Study on Nitrogenation of CoTiSn." *Japanese Journal of Applied Physics* **38** (Suppl. 38-1), 429.

Nobata, T., Nakamoto, G., Kurisu, M., Makihara, Y., Ohoyama, K. & Ohashi, M. (2002), "Neutron diffraction study on the Heusler compound $Co_{1.50}TiSn$ and its nitrogenation products." *Journal of Alloys and Compounds* **347**, 86.

Okamoto, H. (1993) Id No. 981009 – "The Cobalt–Tin (Co–Sn) System." ASM Alloy Phase Diagrams Database, P. Villars, editor-in-chief; H. Okamoto and K. Cenzual, section editors; http://www1.asminternational.org/AsmEnterprise/APD, ASM International, Materials Park, OH, 2006.

Okamoto, H. (2002) Id No. 1600299 – "The Iron–Niobium (Fe–Nb) System." ASM Alloy Phase Diagrams Database, P. Villars, editor-in-chief; H. Okamoto and K. Cenzual, section editors; http://www1.asminternational.org/AsmEnterprise/APD, ASM International, Materials Park, OH, 2006.

Pierre, J., Skolozdra, R. V. & Stadnyk, Yu. V. (1993), "Influence of cobalt vacancies and nickel substitution on the magnetic properties of $TiCo_2Sn$ Heusler-type compound." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **128**, 93.

Pierre. J., Skolozdra, R. V., Gorelenko, Yu. K. & Kouacou M. (1994), "From nonmagnetic semiconductor to itinerant ferromagnet in the TiNiSn-TiCoSn series." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **134**, 95.

Qiu, P., Huang, X., Chen, X. & Chen L. (2009), "Enhanced thermoelectric performance by the combination of alloying and doping in TiCoSb-based half-Heusler compounds." *Journal of Applied Physics* **106**, 103703

Rehr, A., Kuromoto, T. Y., Kauzlarich, S. M., Del Castillo, J. & Webb, D. J. (1994), "Structure and Properties of the Transition-Metal Zintl Compounds $A_{14}MnPn_{11}$ (A = Ca, Sr, Ba; Pn = As, Sb)." *Chemistry of Materials* **6**, 93.

Rietveld, H. M. (1969), "A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures." *Journal of Applied Crystallography* **2**, 65.

Schuster, J. C., Naka, M. & Shibayanagi, T. (2000), "Crystal structure of $CuSn_3Ti_5$ and related phases." *Journal of alloys and Compounds* **305**, L1-L3.

Shelyapina, M. G., Koblyuk, N., Romaka, L., Stadnyk, Yu., Bodak, O., Hlil, E. K., Wolfers, P., Fruchart, D. & Tobola, J. (2002), "Electronic structure of McuSn compounds with M=Ti, Zr and Hf." *Journal of Alloys and Compounds* **347**, 43.

Skolozdra, R. V., Stadnyk, Yu. V., Gorolenko, Yu. K. & Terletskaya, E. E. (1990), "Effect of vacancies on the magnetic and electric properties of Heusler phases in $MCo_{2-x}Sn$ (M = Ti,Zr,Hf)." *Fizika Tverdogo Tela (Sankt-Peterburg)* **9**, 2650.

Spencer, P. J. (2008), "A brief history of CALPHAD." *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* **32**, 1.

Stadnyk, Yu., Romaka, L., Horyn, A., Tkachuk, A., Gorolenko, Yu. & Rogl, P. (2005a), "Isothermal Sections of the Ti–Co–Sn and Ti–Co–Sb systems." *Journal of Alloys and Compounds* **387**, 251.

Stadnyk, Y. V. (2005b) Id No. 202724 – ”The Cobalt–Tin–Titanium (Co–Sn–Ti) System.” ASM Alloy Phase Diagrams Database, P. Villars, editor-in-chief; H. Okamoto and K. Cenzual, section editors; http://www1.asminternational.org/AsmEnterprise/APD, ASM International, Materials Park, OH, 2006.

Takasugi, T. & Izumi, O. (1987), "Defect Structures in Co-Rich CoTi Intermetallic Compound." *physica status solidi (a)* **102**, 697.

Toby, B. H. (2001), “EXPGUI, A graphical user interface for GSAS.” *Journal of Applied Crystallography* **34**, 210.

Webster, P. J. & Ziebeck, K. R. A. (1973), “Magnetic and chemical order in Heusler alloys containing cobalt and titanium.” *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **34**, 1647.

Xia Y., Bhattacharya, S., Ponnambalam, V., Pope, A. L., Poon, S. J. & Tritt, T. M. (2000), “Thermoelectric properties of semimetallic (Zr, Hf)CoSb half-Heusler phases.” *Journal of Applied Physics* **88**, 1952.

Yang, J., Li, H., Wu, T., Zhang, W., Chen, L. & Yang, J. (2008), "Evaluation of Half-Heusler Compounds as Thermoelectric Materials Based on the Calculated Electrical Transport Properties." *Advanced Functional Materials* **18**: 2880.

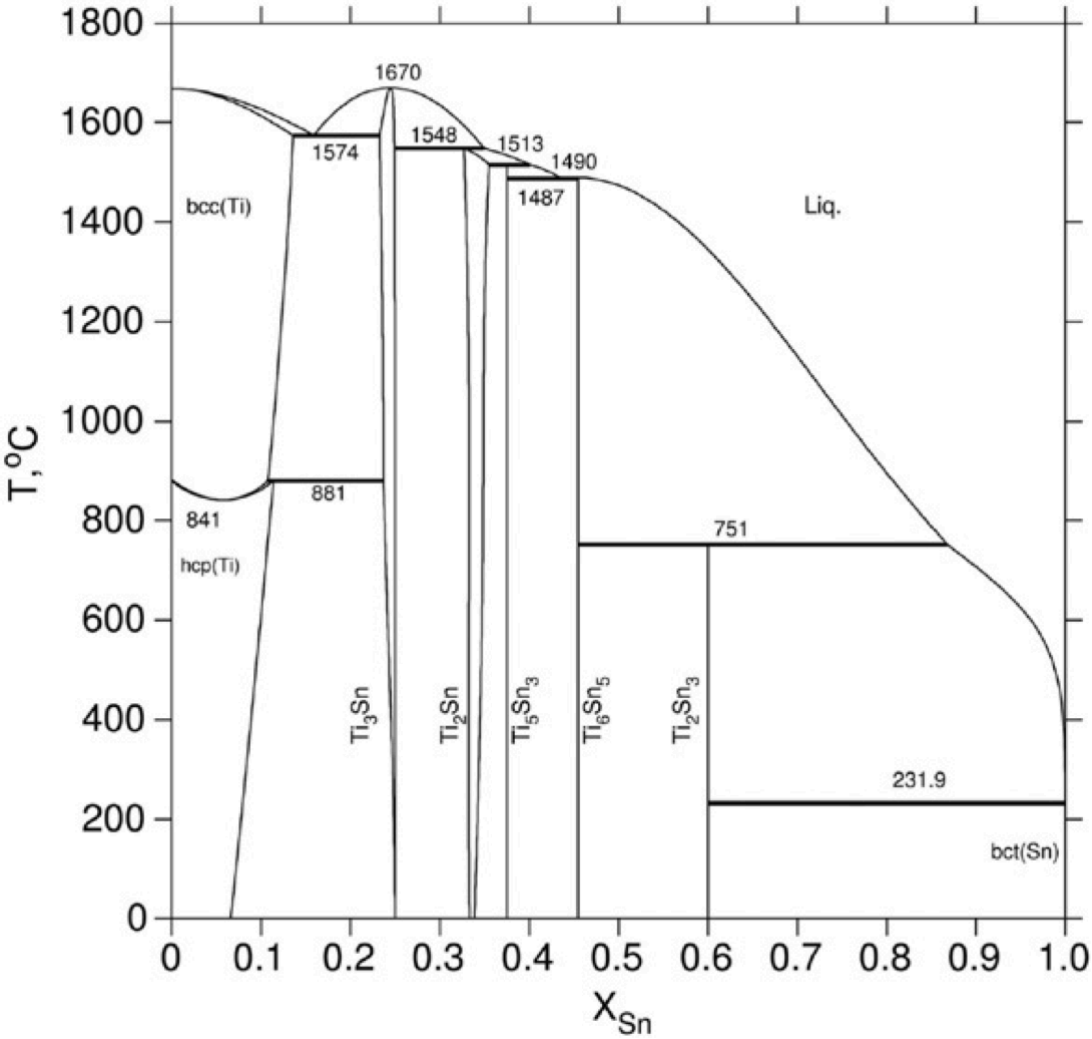
Yamani, Z., Tun, Z. & Ryan, D. H. (2010), “Neutron scattering study of the classical antiferromagnet MnF_2: a perfect hands-on neutron scattering teaching course.” *Canadian Journal of Physics* **88**, 771

Yin, F., Tedenac, J.-C. & Gascoin, F. (2007a), "Thermodynamic modelling of the Ti–Sn system and calculation of the Co–Ti–Sn system." *Calphad* **31**, 370.

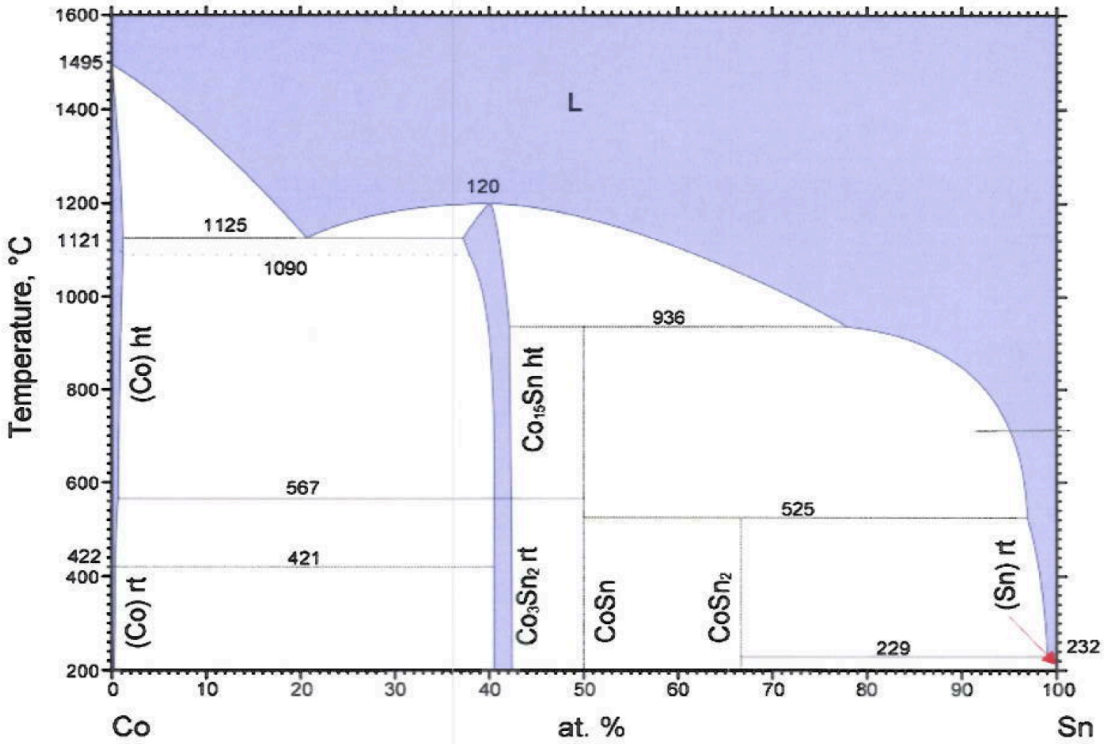
Yin, F., Tedenac, J.-C. & Gascoin, F. (2007b) Id No. 207728 – ”The Cobalt–Tin–Titanium (Co–Sn–Ti) System.” ASM Alloy Phase Diagrams Database, P. Villars, editor-in-chief; H. Okamoto and K. Cenzual, section editors; http://www1.asminternational.org/AsmEnterprise/APD, ASM International, Materials Park, OH, 2006.

Young, R. A. (1993), ”The Rietveld method.” *Oxford University Press*.

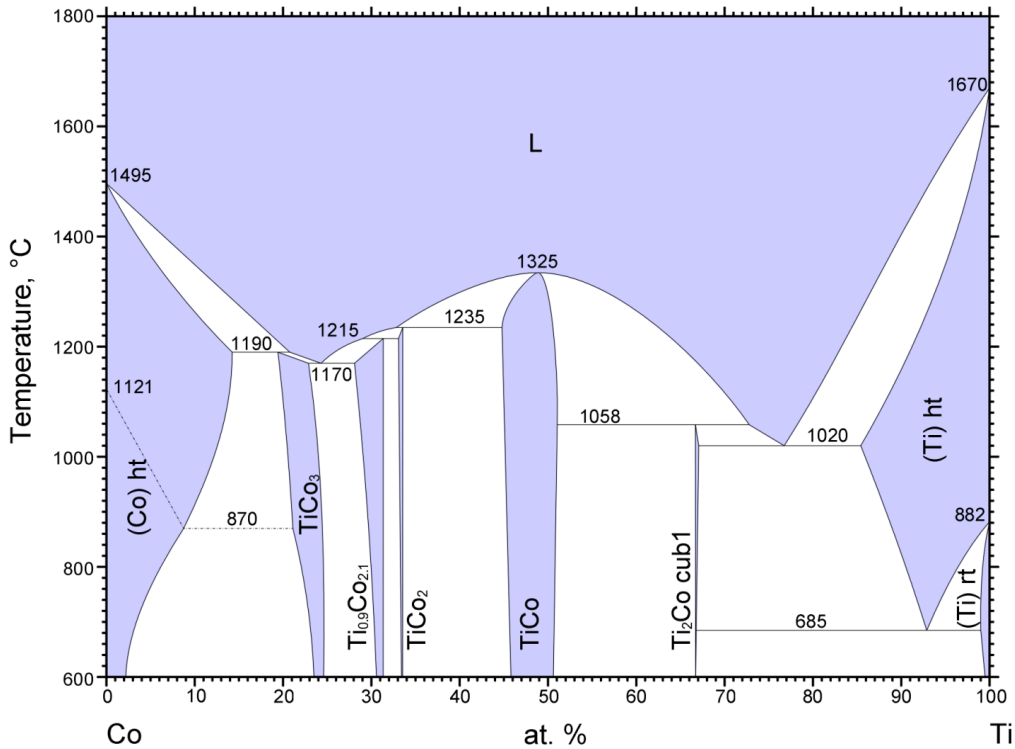
11. Appendiks



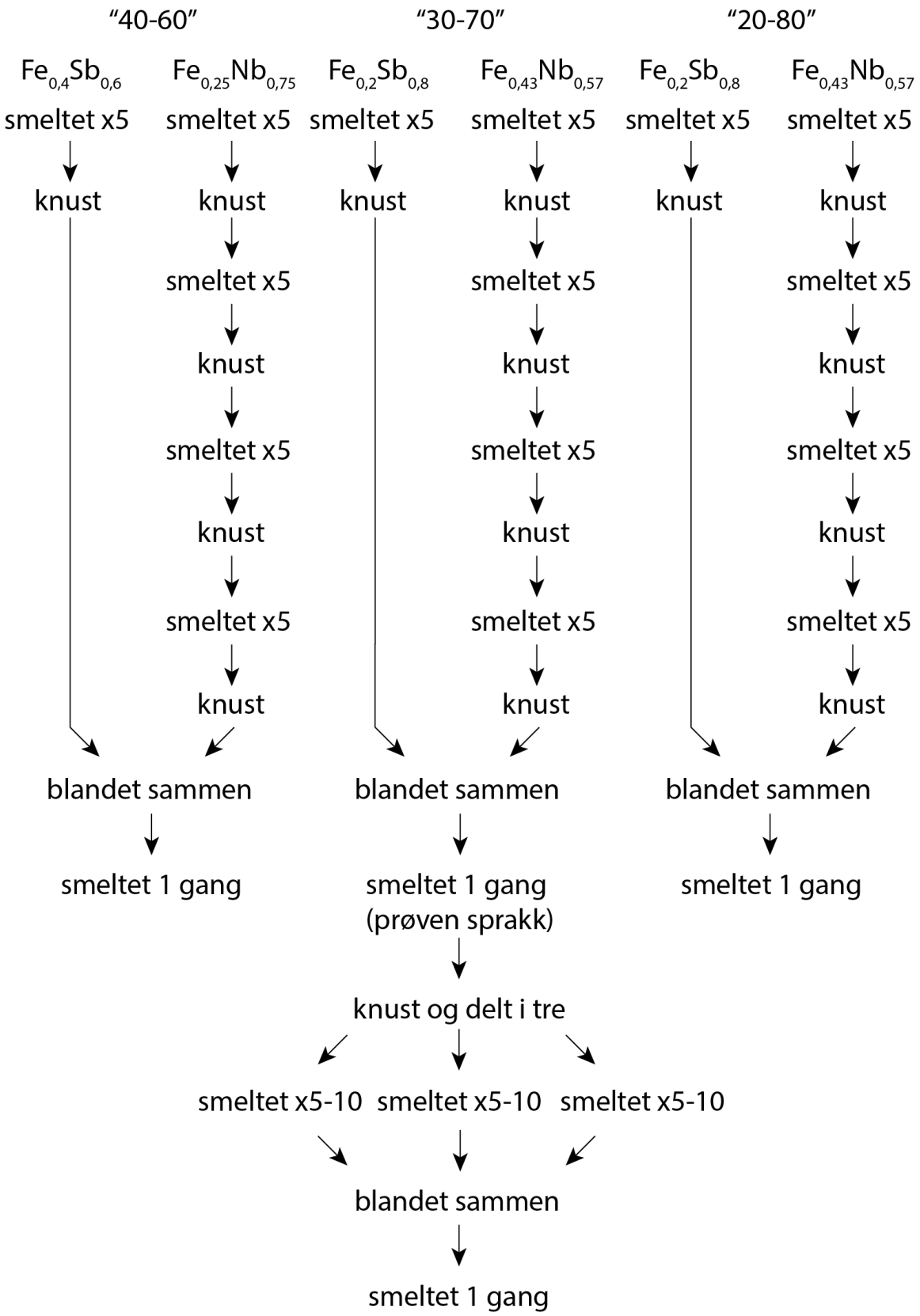
Figur 11-1: Fasediagram Ti–Sn. (Yin *et al.*, 2007)



Figur 11-2: Fasediagram Co–Sn. (Okamoto, 1993)



Figur 11-3: Fasediagram Co–Ti. (Murray, 1990)



Figur 11-4: Synteseforløp av NbFeSb-prøvene kalt 40-60, 30-70 og 20-80.